

(19)



(10) **LT 3622 B**

(12)

PATENTO APRAŠYMAS

(11) Patent numeris: **3622**

(51) Int.Cl.⁵: **B01J 23/89**

(21) Paraiškos numeris: **IP1542**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 12 07**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 06 26**

(45) Patent paskelbimo data: **1995 12 27**

(60) SU duomenys: **PCT/NO 89/00136, 1989 12 27 SU 4831492, 1990 08 27**

(31,32,33) Prioritetas: **290936, 1988 12 28, US**

(72) Išradėjas:

Sigurd Eri, NO

Trygve Riis, NO

George Marcellin, US

James G. Goodwin-Jr., US

(73) Patent savininkas:

Den norske stats oljeselskap a. s., Forus, P. O. Box 300, N-4001 Stavanger, NO

(74) Patentinis patikėtinis:

Reda Žabolienė, 7, UAB "Metida", Pilies g. 8/1-2, 2600 MTP Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Angliavandenilių sintezės katalizatorius

(57) Referatas:

Katalizatorius sintezės dujų (vandenilio ir anglies monoksido mišinys) konversijai į parafininių angliavandenilių mišinį. Katalizatorius turi katalitiškai aktyvius kobalto kiekius ir neįautrų dozei antrą metalą, parinktą iš grupės, susidedančios iš platinos, indžio, rodžio ir jų mišinių, nusodintų ant nešiklio - aliuminio oksido. Gautas katalizatorius turi teigiamą rentgeno spindulių difrakcijos vaizdą. Katalizatoriaus sudėtyje gali būti metalo oksido promotorius.

Išradimo objektu yra katalizatoriai, konkrečiai, katalizatorius sintetinių dujų virsmui į angliavandenilius.

Anglies ir vandenilio oksidų mišinio (taip vad. sindujų) virsmo į aukštesniuosius angliavandenilius reakcijos ant metalinių katalizatorių buvo žinomos nuo amžiaus pradžios. Paprastai tą reakciją vadina Fišerio/Tropšo sinteze arba F-T sinteze. F-T sintezė pramoniniu mastu buvo naudojama II pasaulinio karo metu Vokietijoje; 1944 metais visos 9 F-T gamyklos dirbo Vokietijoje, teikdamos pirmenybę katalizatoriui, susidedančiam iš kobalto, magnio oksido, torio oksido ir kivelguro tokiais sąlyginiais santykiais 100:5:8:200. Vėliau ekonominiais sumetimais didžiąją dalį torio oksido pakeitė magnio oksidu. Dabartiniu metu pramoniniai Fišerio-Tropšo įrenginiai Pietų Afrikoje naudoja katalizatorių nusodintos geležies pagrindu, į kurio sudėtį įeina įvairūs stabilizuojantys ir produkto pasiskirstymą pagerinantys promotoriai (skatintojai).

Įprastais F-T katalizatoriais yra nikelis, kobaltas ir geležis. Nikelis, matyt, buvo pirma medžiaga, apie kurią sužinojo, kad ji gali būti sintezės dujų virsmo į angliavandenilius reakcijos katalizatoriumi beje, su gera metano išeiga /žiūr. pvz., R.B. Andersen, The Fisher-Tropsch Synthesis, (1984), p. 22 Academic. Pres/. Geležis ir kobaltas pajėgūs produkuoti aukštesniųjų angliavandenilių grandis, todėl jiems teikiama pirmenybė prieš kitus katalizatorius, gaminant skystus angliavandenilius. Tačiau kiti metalai taip pat gali būti sintezės dujų konversijos katalizatoriais. Tarp VII grupės metalų labai aktyvus angliavandenilių sintezės katalizatorius yra rutenis. Žemose temperatūrose jo aktyvumas didesnis, negu Fe, Co ar Ni, ir sunkiųjų angliavandenilių išeigos yra didelės. Aukštuose slėgiuose su šiuo katalizatoriumi galima gauti didelius kiekius aukšto molekulinio svorio smalų. Kiti aktyvus

metalai, kaip rodė, suteikia galimybę gauti žymius kiekius oksidintų medžiagų /žiūr. Ichikawa, Chemtech. 6, 74 (1982)/. Buvo nustatyta, kad osmio aktyvumas vidutinis, o Pt, Pd ir Ir - žemas /žiūr. Richler, Advanced in Catalysis, vol. IV, Academic Press, N.Y. (1962), R.B. Anderson, The Fisher-Tropsch Synthesis, Supra and Vannice, Journal of Catalysis, 50, 228-236/.

10 Buvo ištirti ir kiti metalai, tokie kaip renis, molibdenas, chromas, bet jie parodė labai mažą aktyvumą, beje, didžiaja dalimi produktas - metanas (žiūr. R.B. Anderson, The Fisher-Tropsch Synthesis, Supra).

15 F-T procese sėkmingai galima naudoti ir įvairių metalų derinius. Kobalto katalizatorių papildant nikeliu, galima F-T sintezės produkte padidinti metano kiekį /žiūr. Catalysis you IV Leinhold Publishing Co (1956), 29 psl./.

20 JAV patente 4 088 671, pavadintame "Sin-dujų konversija ant kobalto-renio katalizatoriaus", autorius T.R. Kobilinskis nurodo, kad, pridėjus prie kobalto nedidelį kiekį rutenio, padidėja bendras katalizatoriaus aktyvumas ir sumažėja metano kiekis F-T sintezėje, lyginant su gryno kobalto katalizatoriumi. Taigi, šiuose šaltiniuose parodyta, kad dviejų ar daugiau metalų,

25 aktyvių F-T sintezėje, derinys duoda aktyvų F-T katalizatorių, kurio charakteristikos analogiškos kiekvieno atskiro komponento apjungtoms charakteristikoms.

30 Yra pranešimų, kad, paverčiant sin-dujas į specifinius produktus ir, kai kuriais atvejais, specifinėse sąlygose, naudojami kobalto deriniai su neaktyviais F-T sintezėje metalais. JAV patente 3 988 344 Nakaodži pareiškė kobalto derinį su volframu ir VIII grupės metalu, siekiant gauti iš sintezės dujų daugiau metano.

35 Kiftonas, JAV pat. 4 390 734 ir Kokaji, Japonijos pat. 37/130932 aprašo Co ir Rh, siekiant gauti tokius oksidintus produktus, kaip glikoliai ir aldehydai.

Fišerio-Tropšo katalizatoriai, susidedantys iš kobalto derinio arba su platina, arba su paladžiu, nusodintu ant įvairių nešėjų, tame tarpe ir aliuminio oksido, buvo aprašyti Sapienco su bendr. JAV patente 4 396 539.

5 Tačiau tie katalizatoriai remiasi tuo, kad yra pagaminami iš metalų karbonilų kietų tirpalų pavidalu ant kietų nešiklių ir skiriasi sluoksniu, dengiančiu nešiklį ir nepraleidžiančiu rentgeno spindulių, tuo būdu gauna katalizatorių su unikaliu difrakciniu vaizdu, kai

10 kieto nešiklio struktūros visiškai maskuojamos metaliniais komponentais. Jei Sapienco su bendr. katalizatorių nešiklis yra aliuminio oksidas, tai intervale 20 nuo 65 iki 75°C rentgeno spinduliai neduoda jokių difrakcinių pikų. Rentgeno spindulių difrakcijoje Q

15 atitinka refrakcijos kampui.

Skelbiama, kad metalų deriniai su kai kuriais oksidų tipo nešikliais, taip pat padidina angliavandenilių išėigą F-T sintezėje. Paine su bendr. JAV patente

20 Nr. P 4 595 703, pavadintame "Angliavandeniliai iš sintezdujų", praneša apie tai, kad kobalto ir kobaltorio nešikliu naudojamas titano dioksidas. Šiuo atveju nešiklis padidina metalo (metalų) aktyvumą, susidarant angliavandeniliams. Iš tikrųjų, titano dioksidas priklauso tai metalų oksidų klasei, kuri, kaip žinoma, rodo stiprią sąveiką tarp metalo ir nešiklio ir padidina

25 eilės metalų aktyvumą F-T sintezėje /žiūr., pvz., M.A. Vannice, Journal of Catalysis, 74, 199 (1982)/. Titano dioksido ir dviejų ar daugiau metalų derinys,

30 kaip buvo parodyta, padidina katalizatoriaus aktyvumą F-T sintezėje. Moldinas JAV patente Nr. 4 568 663 pareiškė apie panaudojimą derinio kobaltas ir renis, arba kobaltas, renis ir toris ant nešiklio - titano dioksido, gaunant angliavandenilius iš metanolo ir sintezės

35 dujų.

Europos patentų paraiškose EP 110449, EP 14288, EP 167215 ir EP 1 8204 Šoll Intern. aprašo patobulintą F-T katalizatorių, susidedantį iš kobalto, suaktyvinto bent jau vienu iš metalų grupės, į kurią įeina cirkonis, titanas ir chromas, nešikliu geriausia naudojant silicio dioksida, aliuminio oksida arba aliumosilikata. VIII Grupės tauriųjų metalų priedas prie kobalto katalizatoriaus, suaktyvinto cirkonio dioksidu, pareikštas Europos patento paraiškoje EP 2 1598, kurioje atskleidžiamas kobalto katalizatoriaus, jau suaktyvinto cirkonio dioksidu, aktyvumo padidėjimas, pridėjus platinos. Bollo darbas parodo, kad metalo iš grupės VIII pridėjimas į Fišerio-Tropšc katalizatorių naudingas tik tuo atveju, jeigu katalizatorius jau turi gerai žinoma promotorių, tokių kaip cirkonio dioksidas, katalizatoriaus pagrindiniu komponentu.

Mes netikėtai pastebėjome, kad platinos, iridžio arba rodžio priedas prie kobalto katalizatoriaus ant nešėjo - aliuminio oksido žymiai padidina katalizatoriaus aktyvumą, pereinant sintezės dujoms į angliavandenilius, net jeigu nedalyvauja papildomas metalo ar metalo oksido tipo promotorius. Stebinanti šio išradimo ypatybė yra tame, kad aktyvumo padidėjimas yra žymiai didesnis, negu buvo galima laukti, sudėjus atskirus komponentus, ypač atsižvelgiant į tuos faktus, kad /1/ tokie metalai, kaip platina, iridis ir rodis nėra labai aktyvūs F-T katalizatoriai. /2/ kobalto ir aliuminio oksido derinys pats savaime nepasižymi ryškiu aktyvumo padidėjimu F-T sintezėje, lyginant su kobalto ir kitų nešėjų deriniais, ir /3/ papildžius kobaltą antru metalu, nepastebimas metano ar oksidinto produkto išeigos padidėjimas, nežiūrint į tą faktą, kad vykstant sintezės dujų konversijai ant platinos arba iridžio, pagrindiniu produktu yra metanas, o ant rodžio - junginių oksidai.

Šiame išradime buvo aptikta, kad sintezės dujas, susidedančias iš vandenilio ir anglies monoksido, galima paversti į skystus angliavandenilius, naudojant katalizatorių, susidedantį iš kobalto, aktyvaus F-T sintezėje ir bent vieno nejautraus apkrovimui (dozei) metalo, parinkto iš grupės, susidedančios iš platinos, iridžio ir rodžio ant nešiklio - aliuminio oksido; paruoštas katalizatorius duoda teigiamus pikus difrakciniame vaizde intervale 2θ nuo 65 iki 70°C, kur θ yra refrakcijos kampas. Antrojo metalo kiekis salygiškai mažesnis, negu kobalto kiekis. Gerai, kai katalizatoriuje yra apie 5-60 sv. % kobalto, o antrojo metalo kiekis yra apie 0,1-60% nuo kobalto kiekio katalizatoriuje. Rekomenduojama naudoti gama-aliuminio oksidą.

Buvo atrasta, kad, pridėjus vieną ar daugiau metalų iš grupės, susidedančios iš platinos, iridžio ir rodžio prie katalizatoriaus, susidedančio iš kobalto ant nešiklio - aliuminio oksido, žymiai padidėja sintezės dujų virsmo į angliavandenilius aktyvumas. Platina, iridis ir rodis patys savaime nėra labai aktyvūs Fišerio-Tropšo sintezės katalizatoriai, ir buvo netikėta, kad kitų tauriųjų metalų (neaktyvių F-T sintezėje), priedai prie kobalto katalizatoriaus žymiai nepadidina aktyvumo. Pridedant platinos, iridžio ar rodžio prie kobalto katalizatoriaus, kaip nekeista, pagerėjimo taip pat nesimato tuo atveju, jei katalitiniai komponentai yra ne ant aliuminio oksido, o ant kitų nešiklių, pvz., silicio arba titano dioksido.

Šis išradimas labiau suprantamas, išnagrinėjus piešinius:

Fig. 1 - anglies monoksido konversijos priklausomybė nuo platinos kiekio katalizatoriuje; katalizatorius nusodintas ant aliuminio oksido, ir jo sudėtyje yra kobaltas ir platina;

Fig. 2 - anglies monoksido konversijos priklausomybė nuo iridžio kiekio katalizatoriuje; katalizatorius nusodintas ant aliuminio oksido, ir jo sudėtyje yra kobaltas ir iridis;

5

Fig. 3 - anglies monoksido konversijos priklausomybė nuo rodžio kiekio katalizatoriuje; katalizatorius nusodintas ant aliuminio oksido, ir jo sudėtyje yra kobaltas ir rodis;

10

Fig. 4 - anglies monoksido konversijos priklausomybė nuo kobalto kiekio katalizatoriams, nusodintiems ant aliuminio oksido ir sudarytiems tik iš kobalto arba iš kobalto ir platinos;

15

Fig. 5 - anglies monoksido konversijos priklausomybė nuo kobalto kiekio katalizatoriams, nusodintiems ant aliuminio oksido ir sudarytiems tik iš kobalto arba iš kobalto ir iridžio;

20

Fig. 6 - anglies monoksido konversijos priklausomybė nuo kobalto kiekio katalizatoriams, nusodintiems ant aliuminio oksido ir sudarytiems tik iš kobalto arba iš kobalto ir rodžio;

25

Fig. 7 - anglies monoksido konversijos priklausomybė nuo platinos kiekio katalizatoriams, nusodintiems ant aliuminio oksido ir sudarytiems iš kobalto ir paladžio;

30

Fig. 8 - rentgeno spindulių difrakcijos vaizdas katalizatoriui pagal šį išradimą, sudarytam iš kobalto ir platinos, nusodintų ant aliuminio oksido;

35

Fig. 9 - rentgeno spindulių difrakcijos vaizdas katalizatoriui pagal šį išradimą, sudarytam iš kobalto ir rodžio, užneštų ant aliuminio oksido;

Fig. 10 - rentgeno spindulių difrakcijos vaizdas katalizatoriui pagal šią išradimą, sudarytam iš kobalto ir rodžio, nusodintų ant aliuminio oksido.

- 5 Katalizatoriaus pagal šią išradimą aktyvioji katalitinė dalis yra kobaltas ir vienas ar daugiau metalų iš grupės, snusidedančios iš platinos, iridžio ir rodžio, nusodintų ant aliuminio oksido; beje, antrojo metalo kiekis yra santykinai mažesnis, negu kobalto kiekis.
- 10 Paruoštas katalizatorius rodo teigiamą rentgeno spindulių difrakcijos vaizdą su pikais intervale 2θ nuo apytikriai 65 iki 70°C. Buvo atskleista, kad toks katalizatorius pasižymi dideliu aktyvumu, vykstant sintezės dujų (vandenilio ir anglies monoksido mišinio) konversijai (virsmui) į parafininių angliavandenilių mišinį. Kaip jau buvo sakyta, seniai žinoma, kad kobaltas yra aktyviu F-T sintezės katalizatoriumi. Buvo žinoma, kad renio priedas prie kobalto katalizatoriaus didina jo aktyvumą, bet taip pat žinoma, kad ir pats rutenis yra aktyvus F-T procese. Mūsų išradime atskleista, kad tarp metalų, neaktyvių F-T procese, kai kurie periodinės lentelės VIII grupės metalai, pridėti prie kobalto katalizatoriaus ant nešėjo, padidina katalizatoriaus aktyvumą, tuo tarpu kiti tos grupės metalai aktyvumo nepadidina. Nors šiame darbe buvo tiriama daugiau nešiklių, ir aktyvumo padidėjimas pastebėtas tik aliuminio oksidui, atskleidimas kito nešėjo su analogiškomis savybėmis nebūtų visai nelaukta. Kobaltą prideda prie aliuminio oksido nešiklio iki maždaug
- 30 60 sv. % katalizatoriaus, įskaitant ir kobaltą. Optimalūs kiekiai yra apytikriai nuo 10 iki 45 sv. %. Platinos ir/arba iridžio, ir/arba rodžio kiekis yra apytikriai nuo 0,1 iki 50 sv. % nuo kobalto kiekio, geriau apytikriai nuo 0,1 iki 30 sv. %, ir dar geriau apytikriai nuo 0,5 iki 20 sv. %.
- 35

- Be kobalto ir vieno ar daugiau metalų, parinktų iš grupės, susidedančios iš platinos, iridžio ir rodžio, naudinga įtraukti nedidelį kiekį metalo oksido promotoriaus, kurio kiekis apytikriai nuo 0,1 iki 5 sv. %, geriau apytikriai nuo 0,2 iki 2 sv. %, skaičiuojant visam katalizatoriaus svoriui. Promotorių (skatintoją) patogų rinkti iš periodinės lentelės IIIB, IVB ir VB grupės elementų, lantanidų ir aktinidų. Skatinančius oksidus galima parinkti, pavyzdžiui, iš S_2O_3 , V_2O_3 , Ce_2O_3 , La_2O_3 , Pr_2O_3 , O_2 , Ac_2O_3 , O_2 , Nd_2O_3 , CeO_2 , V_2O_5 arba Nb_2O_5 . Tinkamiausiu oksidu yra La_2O_3 arba lantanidų mišinys, praturtintas lantanu. Galima įjungti ir tokius oksidus, kaip MnO arba MgO . Nors tai ir neesminga, šių metalo oksidų panaudojimas specialistams įprastas, nes manoma, kad jie skatina produktų su aukšta virimo temperatūra susidarymą, išlaikant aukštą katalizatoriaus aktyvumą. Tačiau tas katalizatorius išlieka labai aktyvus ir selektyvus ir nepridedant promotoriaus.
- 20 Metalų ir skatinančio metalooksido, jei jis yra, katalitinis aktyvumas padidėja ant aliuminio oksido. Nors galima panaudoti ir kitus nešiklius, buvo atskleista, kad katalizatoriai su silicio ir titano dioksidaais turi žymiai mažesnę aktyvumą, ir jų neįmanoma patobulinti, pridedant vieną ar daugiau metalų iš grupės, susidedančios iš platinos, iridžio ir rodžio.

- Kad aliuminio oksidas kaip nešėjas būtų efektyvesnis, jis turi turėti žemą rūgštingumą, didelį paviršiaus plotą ir aukštą švarumo laipsnį. Tos savybės būtinos dėl to, kad katalizatorius turėtų aukštą aktyvumą, žemą deaktivacijos greitį, ir būtų gaunami aukšto molekulinio svorio angliavandeniliai. Aliuminio oksido - nešiklio - paviršiaus plotas - bent jau apie $100 \text{ m}^2/\text{g}$, geriau apie $150 \text{ m}^2/\text{g}$. Porų dydis lygus bent jau apie $0,3 \text{ m}^3/\text{g}$. Katalizatoriaus nešiklis turi būti aukšto švarumo laipsnio. Tai yra tokių elementų, kaip siera ir

fosforas, kurie daro neigiamą įtaką katalizatoriaus ne-
šikliui, turi būti mažiau nei 100 dalių/mln. ir geriau
50 dalių/mln. Nors paprastai naudoja gama-aliuminio
oksida ir ši forma yra tinkamiausia, toms sąlygoms gali
5 atitikti eilė kitų aliuminio oksido struktūrų ir, ati-
tinkamai juos paruošus, jie tampa tinkamais nešikliais.
Pavyzdžiui, eta-aliuminio oksidas, ksi-aliuminio oksi-
das, teta-aliuminio oksidas, delta-aliuminio oksidas,
kappa-aliuminio oksidas, bohemitas ir pseudobohemitas
10 taip pat gali būti naudojami kaip nešikliai.

Aktyviųjų metalų ir oksido-promotoriaus užnešimo ant
aliuminio oksido nešiklio būdas nėra praktiškas ir gali
būti pasirinktas iš įvairių specialistams žinomų būdų.
15 Vienas iš tinkamų gerai žinomų ir naudojamų būdų yra
impregnavimas nedideliu tirpalo kiekiu. Pagal šį būdą
metalų druskas ištirpina tokiaame tinkamo tirpiklio kie-
kyje, kurio užtenka tik katalizatoriaus porų užpil-
dymui. Kitame būde metalooksidus ir hidroksidus kartu
20 nusodina iš vandeninio tirpalo, pridėdami nusodinanti
agentą. Dar viename būde metalų druskas sumaišo su
drėgnu nešikliu tinkamame maišiklyje, kol gaunamas
praktiškai homogeninis mišinys. Šiame išradime, jei
naudoja impregnavimą nedideliu tirpalo kiekiu, ka-
25 talitiškai aktyvius metalus galima nusodinti ant ne-
šiklio, naudojant vandens ar organinį tirpalą. Tinka-
mais organiniais tirpikliais yra, pvz., acetonas, meta-
nolas, etanolas, dimetilformamidas, dietiloeteris, cik-
loheksanas, ksilolas ir tetrahidrofuranas. Jei kaip
30 kobalto druską naudoja $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, geriau tinka van-
deninis impregnavimas.

Tinkami kobalto junginiai apima, pavyzdžiui, kobalto
druskas: kobalto nitrata, kobalto acetata ir kobalto
35 chlorida, beje, tinkamiausias nitratas, jei impreg-
nuojama vandeniniame tirpale. Tinkami platinos, iridžio
ir rodžio junginiai apima, pavyzdžiui, nitratus, chlo-

- ridus ir amoniako kompleksus. Į katalizatorių galima įjungti promotorių, pavyzdžiui, kaip nitrata ar chloridą. Po vandeninio impregnavimo katalizatorių 3-6 val. džiovina 110-120°C temperatūroje. Jeigu impregnuoja iš organinių tirpiklių, pradžioje katalizatorių reikia išdžiovinti rotoriniam garintuve 50-60°C temperatūroje, pažemintame slėgyje, po to džiovina 110-120°C keletą valandų.
- 10 Išdžiovintą katalizatorių kalcionuoja oro srovėje, lėtai keliant temperatūrą iki viršutinės ribos tarp 200 ir 500°C, geriau tarp 250 ir 350°C. Tinkamiausias temperatūros kėlimo greitis tarp 0,5 ir 2°C per minutę, ir aukščiausioje temperatūroje katalizatorių išlaiko 2-3 valandas. Impregnavimo procedūrą kartoja tiek kartų, kiek reikia, kad būtų gautas reikalingas metalo kiekis. Impregnavimą kobaltu, platina, iridžiu ar rodžiu ir promotoriumi (jei jis dalyvauja) galima atlikti kartu arba atskirose stadijose. Jei impregnuojama atskirai, tai impregnavimo aktyviais komponentais eilę galima keisti.
- 25 Prieš naudojimą kalcionuotą katalizatorių redukuoja vandeniliu. Tai patogu atlikti vandenilio srovėje atmosferos slėgyje, esant srovės greičiui tarp 30 ir 100 cm³/min., jei redukuoja apie du gramus katalizatoriaus. Dideliems katalizatoriaus kiekiams srovės greitį reikia atitinkamai padidinti. Temperatūrą kelia greičiu tarp 0,5 ir 2°C per minutę nuo kambario temperatūros iki maksimalios reikšmės nuo 250 iki 450°C, geriau nuo 300 iki 400°C ir išlaiko toje maksimalioje temperatūroje nuo 6 iki 24 valandų, geriau nuo 10 iki 25 valandų.
- 35 Redukuoti katalizatoriai pagal šį išradimą skiriasi tuo, kad rodo skirtingą rentgeno spindulių difrakcijos vaizdą aluminio oksidui. Būtent, difrakcinių pikų at-

5 siradimas intervale 20 nuo 65 iki 70 laipsnių aiškiai parodo, kad nėra jokio kieto tirpalo, dengiančio nešiklio paviršių, kaip nurodė Sapiencas su bendr. JAV patente 4 396 839, aptartame anksčiau ir aiškiai parodo, kad katalizatorius pagal šią išradimą skiriasi nuo

10 tu, kurie aprašyti Sapienco su bendr. patente.

10 Katalizatorių pagal šią išradimą difrakciniai vaizdai parodyti 8, 9 ir 10 piešiniuose. Šie difrakciniai vaizdai gauti katalizatoriams pagal 6, 9 ir 12 pavyzdžius, atitinkamai. Katalizatorius redukavo ir pasyvavo prieš difrakcinio vaizdo užrašymą.

15 Po redukcijos stadijos katalizatorius prieš naudojimą galima oksidinti ir redukuoti. Oksidavimo stadijoje katalizatorių apdoroja praskiestu deguonimi /1-3% acetone/ kambario temperatūroje nuo 1/2 iki 2 h prieš pakeliant temperatūrą tuo pačiu greičiu ir iki tos pat temperatūros, kaip kalcionavimo stadijoje. Išlaikius

20 aukščiausioje temperatūroje 1-2 h, lėtai paduoda orą ir tęsia apdorojimą oro atmosferoje pačioje aukščiausioje temperatūroje dar 2-4 valandas. Antrą redukavimą atlieka tokiomis pat sąlygomis, kaip ir pirmąjį.

25 Reaktorių, kuri naudoja angliavandenilių sintezei iš sin-dujų, parenka iš įvairių tipų, gerai žinomų specialistams, pvz., su nejudriu sluoksniu, pseudoskystu sluoksniu, su greitai užverdančiu sluoksniu ar suspensiniu. Katalizatoriaus dalelių dydis stacionariam

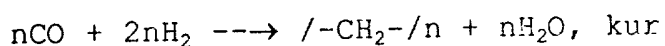
30 ar greitai užverdančiam sluoksniui geriausia tarp 0,1 ir 10 mm, o dar geriau tarp 0,5 ir 5 mm. Kito tipo darbui geriausi dalelių dydžiai tarp 0,01 ir 0,2 mm.

35 Sin-dujos yra mišinys anglies monoksido ir vandenilio ir gali būti gaunamos iš bet kurio specialistams žinomo šaltinio, pvz., gamtinių dujų reformingo arba iš dalies oksidinant anglį. Tinkamas molinis $H_2:CO$ santykis yra

tarp 1:1 iki 3:1, o dar geriau tarp 1,5:1 iki 2,5:1. Naudojant katalizatorių pagal šį išradimą, anglies dioksidas yra nepageidautinas komponentas, bet jis nedaro neigiamo poveikio katalizatoriaus aktyvumui. Iš kitos pusės, visi sieros junginiai žaliavų srovėje turi dalyvauti labai mažais kiekiais, geriausia, mažiau nei 1 dalis milijonui.

Reakcijos temperatūra yra tinkama nuo 150 iki 300°C, dar geriau tarp 175 ir 250°C. Pilnas slėgis gali būti nuo atmosferinio iki maždaug 100 atm, geriau tarp 1 ir 30 atm. Dujų tūrinis greitis per valandą, skaičiuojant visam žaliavos - sintezės dujų kiekiui, yra tinkamas tarp 100 ir 20 000 cm³ dujų vienam gramui katalizatoriaus per valandą, dar geriau nuo 1000 iki 10 000 cm³g/h, kur tūrinį dujų greitį per valandą nustato kaip dujų tūrį (prie standartinės temperatūros ir tūrio), paduodamą katalizatoriaus svorio vienetui per valandą.

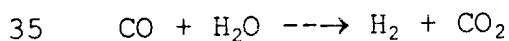
Reakcijos produktas yra sudėtingas mišinys, bet pagrindinę reakciją galima užrašyti tokia lygtimi:



$\text{--CH}_2\text{--}/n$ - neišsišakojusi angliavandenilinė grandis su anglies atomų skaičiumi n .

F-T sintezės produktai paprastai yra parafinai, arba olefinai, arba spiritai. Anglies atomų skaičius yra intervale nuo 1 iki 50 ir daugiau.

Be to, daugeliui katalizatorių, pvz., tokiems, kurių pagrindą sudaro geležis



Kobalto katalizatoriams tos paskutinės reakcijos greitis yra labai mažas. Toks pat mažas reakcijos greitis stebimas ir katalizatoriams, kuriuose prie kobalto pridedama platinos, iridžio arba rodžio.

5

F-T sintezių angliavandeniliniai produktai pasiskirsto nuo metano iki aukštos virimo temperatūros junginių atitinkamai su taip vadinamu Šulco-Flori pasiskirstymu, gerai žinomu specialistams. Matematiškai Šulco-Flori pasiskirstymas išreiškiamas Šulco-Flori lygtimi:

10

$$W_1 = (1-\alpha)_i^2, d^{i-1}$$

15

kur i reiškia anglies atomų skaičių, α yra Šulco-Flori pasiskirstymo koeficientas, kuris nusako grandinės augimo greičio santykį su grandinės augimo greičiu plus grandinės trūkimo greičiu, o W_1 - svorinė produkto su anglies atomų skaičiumi i dalis.

20

Produktai, gaunami ant katalizatoriaus pagal šį išradimą, paprastai seka Šulco-Flori pasiskirstymą, išskyrus tai, kad metano išeiga būna žemesnė, negu sektų iš to pasiskirstymo. Tai reiškia, kad metanas, matyt, susidaro pagal papildomą mechanizmą.

25

Gerai žinoma, o taip pat parodyta sekančiuose pavyzdžiuose, kad metalai iš grupės, susidedančios iš platinos, iridžio ir rodžio, atskirai paėmus yra mažai aktyvūs katalizatoriai F-T sintezėje ir gaunamas produktas pagrinde yra metanas, o rodžio atveju - deguonį turintis junginys.

30

Toliau šio išradimo katalizatoriai aprašomi, remiantis šiais pavyzdžiais.

35

Žemiau sekančiuose pavyzdžiuose aprašyta įvairių katalizatorių paruošimas ir rezultatai, gauti tikrinant tuos katalizatorius sintezės konversijoje į anglia-vandenilius.

5

Prieš bandymą kiekvienas katalizatorius specialiai apdorojamas: redukuojamas, leidžiant vandenilį $3\,000\text{ cm}^3/\text{g/h}$, šildant katalizatorių $1^\circ\text{C}/\text{min}$ greičiu iki 350°C ir išlaikant toje temperatūroje 10 valandų. Tuose bandymuose sintezės dujas, susidedančias iš 33 tūrio % anglies monoksido ir 67 tūrio % vandenilio praleidžia virš 0,5 g katalizatoriaus atmosferos slėgyje 185, 195 ir 205°C temperatūroje pagal schemą:

15 9 h 50 min. - 195°C 4 h 20 min. - 205°C 4 h 30 min. - 185°C 9 h 50 min. - 195°C

20 Sintezės dujų srovės greitis - $1\,680\text{ cm}^3/\text{g}$ katalizatoriaus/h. Produktus, gautus reaktoriuje, analizuoja dujų chromatografu. Katalizatorių palyginimą atliko, remdamiesi gautais rezultatais per laikotarpį nuo 10 iki 30 valandų srovėje.

25

1 pavyzdys

Katalizatorius, kuriame yra kobaltas ir nėra antro metalo

30

Šiame pavyzdyje aprašomas kontrolinio kobalto katalizatoriaus, kuris toliau naudojamas kaip palyginamasis, paruošimas. Katalizatorių gamina tokiu būdu:

35

Paruošia tirpalą, ištirpindami 17,03 g kobalto nitrato, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ir 0,76 g retųjų žemės metalų nitratų

mišinio, $\text{RE}(\text{NO}_3)_2$, kur RE reiškia tokios sudėties junginius: 66% La_2O_3 , 24% Nd_2O_3 , 8,2% Pr_6O_{11} , 0,7% CeO_2 ir 1,1% kitų oksidų /Molycorp 5247/ 30-je ml destiliuoto vandens. Visą tirpalą maišydami užpila ant 26 g Ketjen CK300 gama-aliuminio oksido, kuri kalcionavo 10 h 500°C temperatūroje. Gautą katalizatorių džiovina, po to laiko termostate 5 h 115°C temperatūroje. Išdžiovintą katalizatorių po to kalcionuoja ore, keldami jo temperatūrą 1C/min greičiu iki 300°C ir išlaiko toje temperatūroje 2 h. Paruoštame katalizatoriuje yra 12 sv. % kobalto ir 1 sv. % retųjų žemės metalų oksidų, o visa kita - aliuminio oksidas. I lentelėje šis katalizatorius pažymėtas "a". Aukščiau aprašytą procedūrą pakartojo, gamindami katalizatorių "b" (I lent.).

Šių katalizatorių bandymų rezultatai pateikti I lentelėje. Šioje ir kitose lentelėse selektyvumą nustato kaip procentą anglies monoksido, paversto nurodytu produktu.

I lentelė

temp. °C	katal.	CO konversija	$\text{C}_2 +$ selektyvumas	CH_4 selektyvumas	CO_2 selektyvumas
185	a	7	91,2	7,1	1,7
	b	11	91,9	7,0	1,1
195	a	12	90,1	8,8	1,1
	b	18	90,3	8,9	0,8
205	a	21	87,8	11,2	1,0
	b	29	86,8	12,3	0,9

Šis pavyzdys rodo, kad kobalto katalizatorius pasižymi geru selektyvumu etanui ir angliavandeniliams su ilgesne grandine, bet žemu selektyvumu metanui ir anglies dvideginiui.

2, 3 ir 4 pavyzdžiai

Katalizatoriai, turintys Pt, Ir ir Rh, bet neturintys Co

- 5 Ruošiant katalizatorius, turinčius 1 sv. % Pt, 1 sv. % Ir ir 1 sv. % Rh, bet be kobalto, panaudoja 1 pavyzdyje aprašytą procedūrą. Tikrinami šie katalizatoriai parodė (žiūr. II lentelę) labai žemą aktyvumą, to ir galima buvo laukti, nes yra žinoma, kad Pt, Ir ir Rh dviem-
- 10 trim eilėm mažiau aktyvūs, negu Co (žiūr., pvz., M.A. Vannice, Journal of Catalysis, v. 50 p. 228-236).

II lentelė

Pavyzdžio Nr.	Co	antras metalas	CO	konv.	C ₂ + sel.	CH ₄ sel.	CO ₂ sel.
2	0	Pt	1,0	1	11,2	47,7	41,1
3	0	Ir	1,0	1	12,4	47,4	40,2
4	0	Rh	1,0	1	12,8	50,4	36,8

- 15 Į visus katalizatorius įėjo po 1% žemės šarminių metalų oksidų.

- 20 Iš II lentelės rezultatų aišku, kad didelis katalizatorių pagal šią išradimą aktyvumas nėra surištas su katalitinių komponentų adityviniu efektu, bet yra sąlygotas sudėtingesnių veiksnių.

5-14 pavyzdžiai

- 25 Katalizatorius gamina pagal 1 pavyzdį, išskyrus tai, kad į tirpalą prideda skirtingus kiekius tetraamin-platinos dinitrato, iridžio tetrachlorido arba rodžio dinitrato. Gauna katalizatorius, turinčius 12% kobalto
- 30 ir skirtingus kiekius Pt, Ir ir Rh, kurie parodyti III

lentelėje. Bandymus atliko pagal aukščiau aprašytą metodiką.

III lentelė

5

Pavyzdžio Nr.	Co	metalas		CO konv.	C ₂ + sel.	CH ₄ sel.	CO ₂ sel.
		tipas,	sv. %				
5	12	Pt	0,1	28	90,1	9,4	0,5
6	12	Pt	0,1	29	89,3	10,4	0,7
7	12	Pt	0,3	30	88,7	10,5	0,8
8	12	Pt	1,9	25	88,8	10,5	1,2
9	12	Ir	0,1	30	89,5	9,7	0,8
10	12	Ir	0,3	31	89,1	9,9	1,0
11	12	Ir	1,0	31	89,1	9,9	1,0
12	12	Rh	0,1	27	88,0	11,0	1,0
13	12	Rh	0,3	27	89,0	10,2	0,8
14	12	Rh	1,0	25	88,5	10,8	0,7

I visų katalizatorių sudėtyje įėjo 1% retųjų žemės metalų oksidų.

10 Lygindami I ir III lentelių rezultatus matome, kad katalizatorių aktyvumas aiškiai padidėja, pridėjus prie Co katalizatoriaus Pt, Ir ar Rh. Katalitinis aktyvumas pasiekia aukščiausią laipsnį, kai anrojo metalo kiekis tik 0,1%.

15

15-22 pavyzdžiai

Katalizatoriai, turintys Co ir Pt, Ir ar Rh

20 Šiuos katalizatorius ruošia pagal būdą, aprašytą 1 ir 5-14 pavyzdžiuose, įvedant į katalizatorių įvairius

kiekius kobalto ir įvairius kiekius platinos, iridžio arba rodžio plus 1% retųjų žemės metalų oksidų.

- 5 Rezultatai, gauti katalizatoriams su 20% Co ir 0,17% Pt, Ir arba Rh, pateikti IV lentelėje. Palyginimui į IV lentelę įtraukti rezultatai, gauti katalizatoriams su 20 ir 40% kobalto be antrojo metalo. Gauti rezultatai pateikti taip pat. Fig. 4, 5 ir 6.

10

IV lentelė

Pavyzdžio Nr.	Co	antras metalas		CO konv.	C ₂ + sel.	CH ₄ sel.	CO ₂ sel.
		tipas,	sv. %				
15	20			20	89,4	9,7	0,9
16	20	Pt	0,17	40	85,9	12,9	1,2
17	20	Ir	0,17	41	86,5	12,2	1,3
18	20	Rh	0,17	42	87,0	12,0	1,0
19	40			20	89,4	9,6	1,0
20	40	Pt	0,33	53	83,1	14,7	2,2
21	40	Ir	0,33	53	84,0	13,8	2,2
22	40	Rh	0,33	53	83,2	14,7	2,1

- 15 IV lentelės ir Fig. 4, 5 ir 6 rezultatai rodo, kad pagerėjimas pridėjus prie kobalto katalizatoriaus Pt, Ir arba Rh, žymiai stipriau pasireiškia, esant dideliems Co kiekams.

23-25 pavyzdžiai

- 20 Katalizatoriai, turintys Co ir Pt, Rh ar Ir derinius

Šiuos katalizatorius gauna 1 pavyzdyje aprašytu būdu, pridėdami dviejų ar trijų metalų druskas: tetraamin-platinos dinitratą iridžio trichloridą ar rodžio di-

nitratą. Rezultatai katalizatoriams, turintiems 12 sv. % Co ir du ar tris iš metalų: Pt, Ir ar Rh, pateikti V lentelėje.

5

V lentelė

Pavyzdžio Nr.	Co	antras metalas		CO konv.	C ₂ + sel.	CH ₄ sel.	CO ₂ sel.
		tipas,	sv. %				
23	12	Pt	0,06	25	87,4	12,6	1,1
		Ir	0,05				
24	12	Ir	0,05	26	86,8	13,2	1,2
		Rh	0,05				
25	12	Pt	0,05	26	96,8	13,2	1,3
		Rh	0,05				

Rezultatai, pateikti V lentelėje, rodo, kad antrųjų metalų, parinktų iš grupės, susidedančios iš Pt, Ir ar Rh, derinių priedai prie kobalto katalizatoriaus padidina katalitinį aktyvumą taip pat, kaip ir pridėjus tik vieną iš šių antrųjų metalų. O tai reiškia, antrąjį metalą į katalizatorių galima įvesti įvairiais Pt, Ir ir Rh deriniais.

15

26-35 pavyzdžiai

Katalizatoriai, turintys Co ir Pt, Ir arba Rh, užnešti ne ant aliuminio oksido, o ant kito nešiklio.

20

Šiuos katalizatorius gauna 1 pavyzdyje aprašytu būdu, pridėdami Pt, Ir ar Rh druskų. Šiuose pavyzdžiuose nešikliais naudojo SiO₂ /Grade 59 from Davison Chemicals/ ir TiO₂ /P25 of Degussa/. Bandymų rezultatai pateikti VI lentelėje. Palyginimui į lentelę įtraukti rezultatai, gauti katalizatoriams be Pt, Ir ar Rh, užneštiems ant SiO₂ ir TiO₂.

25

VI lentelė

Pavyzdžio Nr.	Co	antras metalas		CO konv.	C ₂ + sel.	CH ₄ sel.	CO ₂ sel.
		tipas,	sv. %				
Nešėjas - silicio dioksidas							
26	12	-	-	11	90,2	8,6	1,2
27	12	Pt	0,1	12	89,1	9,1	1,8
28	12	Pt	1,0	14	89,0	9,0	2,0
				12	86,1	11,1	2,8
29	12	Ir	0,1	13	90,8	7,7	1,5
30	12	Rh	0,1	11	90,0	8,0	2,0
Nešėjas - titano dioksidas							
31	12	-	-	11	87,7	11,7	0,6
32	12	Pt	0,1	12	86,8	11,4	1,8
33	12	Pt	1,0	14	82,5	12,6	4,9
				12	79,5	14,5	6,0
34	12	Ir	0,1	13	87,5	11,1	1,4
35	12	Rh	0,1	12	85,1	11,2	3,7

5 Šie rezultatai rodo, kad aktyvumo padidėjimas, kuri stebėjome, pridėjus nedidelius kiekius Pt, Ir ar Rh prie kobalto katalizatoriaus, užnešto ant aliuminio oksido, tais atvejais, kai nešikliais naudoja silicio ar titano dioksidas - nepastebimas.

10 36-40 pavyzdžiai

Katalizatoriai, turintys Co ir kitų VIII grupės metalų, neaktyvių Fišerio-Tropšo procese

15 Šiuos katalizatorius panaudoja, norėdami parodyti skirtumą tarp kobalto katalizatorių, turinčių Pt, Ir ar Rh

ir kobalto katalizatorių, turinčių kitus VIII grupės metalus, neaktyvius Fišerio-Tropšo procese. Katalizatorius ruošia 1 pavyzdyje aprašytu būdu, išskyrus tai, kad prideda skirtingus kiekius tetraaminpaladžio dinitrato, nikelio dinitrato ir osmio trihlorido.

Šių katalizatorių bandymų rezultatai pateikti VII lentelėje.

10

VII lentelė

Pavyzdžio Nr.	Co	antras metalas		CO konv.	C ₂ + sel.	CH ₄ sel.	CO ₂ sel.
		tipas,	sv. %				
36	12	Pd	0,1	22	87,8	12,2	1,7
37	12	Pd	0,3	18	88,3	10,9	0,8
38	12	Pd	1,0	8	83,0	15,6	1,4
39	12	Ni	0,3	16	89,6	9,5	0,9
40	12	Os	1,0	18	90,2	9,0	0,8

Šie rezultatai aiškiai rodo, kad rezultatų pagerėjimas, pridėjus prie kobalto katalizatoriaus Pt, Ir ar Rh yra išreikštas žymiai stipriau, negu visai nežymus pagerėjimas (ar be jo), pridėjus kitų VIII grupės metalų, neaktyvių Fišerio-Tropšo procese.

Kaip matome iš Fig. 1, 2 ir 3, pilnas antro metalo efektas pasiekiamas su palyginti nedideliais šių metalų kiekiais. Katalizatoriui, turinčiam 12 sv. % kobalto, maksimalus katalitinis aktyvumas pastebimas, kai antrojo metalo svorio santykis su Co yra apie 0,01, jeigu antruoju metalu yra Pt, Ir ar Rh. Beje, papildomi šių antrųjų metalų kiekiai jau beveik nebedaro įtakos pilnam aktyvumui. Taigi, galima įvesti antrą metalą plačiame dozių intervale, nepakenkiant esminiam katali-

litinio aktyvumo padidėjimui, pasiektam su mažomis antro metalo dozėmis.

5 Fig. 4, 5 ir 6 parodytas kobalto katalizatoriaus katalitinio aktyvumo pagerėjimas, kai pridedant antrąjį metalą keičiamas Co kiekis, bet antrojo metalo svorio santykis su Co išlaikomas lygus 0,0085.

10 Žymus anglies monoksido hidrinimo aktyvumo padidėjimas, kai prie kobalto katalizatoriaus pridedami nedideli kiekiai Pt, Ir ar Rh, matyt, yra unikalus nešikliui - aliuminio oksidui. Kaip matome iš bandymų rezultatų, pateiktų VI lentelėje, aktyvumo padidėjimo nėra, jei nedideli kiekiai Pt, Ir ar Rh pridėti prie kobalto, 15 užnešto ant silicio ar titano dioksidų. Tai yra kol kas neapibrėžta aliuminio oksido savybė, kuri suteikia galimybę antriesiems metalams iš esmės skatinti kobalto dispersiją ant šio nešiklio. Ant silicio ir titano dioksidų ši antrojo metalo savybė - disperguoti Co - 20 nepasireiškia ir katalitinis aktyvumas nesikeičia. Kiti neorganiniai oksidai, turintys tokias pat savybes, kaip aliuminio oksidas, gal būt taip pat parodytų aktyvumo padidėjimą, pridėjus šių antrųjų metalų. Nors mes nenorime duoti smulkių paaiškinimų, gali būti, kad aliuminio oksidas yra tokiu efektingu katalizatoriaus pagal 25 šį išradimą nešikliu dėl to, kad tai surišta su sudėtinga nešiklio izoelektrinio taško ir katalitinių metalų pavyzdžių krūvio priklausomybe tirpale prie tam tikro pH. Tuo būdu, Pt, Ir ir Rh galima pridėti prie Ru 30 ir Re, kurie, kaip buvo anksčiau pastebėta /žiūr. Kobylinski, JAV pat. 4 088 671/ ir kartu nagrinėjamą patentinę JAV paraišką Nr. 113095 /dėl esminio kobalto aktyvumo padidėjimo/ du ar daugiau kartų ant aliuminio oksido nešiklio, sintetinant angliavandenilius. Tokie 35 esminiai aktyvumo padidėjimai nepastebimi kitiems metalams, kaip pereinamieji VIII grupės metalai, išskyrus Pd, kuris yra jautrus pakrovimo dozei, kas aptariama

sekančiame paragrafe. Antrojo metalo vaidmuo, matyt, yra tas, kad jis padeda geriau disperguoti kobaltą. Antrojo metalo savybes, kurias jis, matyt, turi turėti, kad padidintų kobalto dispergavimą, yra galimybė lengvai redukuotis, sudaryti su kobaltu lydinis naudojimų koncentracijų ribose, tendencijos sagreguotis ant kobalto paviršiaus nebuvimas ir galimybė sąveikauti su aliuminio oksido paviršiumi tam, kad susidarytų daugiau kristalizacijos centrų kobaltui. Galbūt, visiems efektyviems antriesiems metalams gali būti taikomas ne vienas skatinimo mechanizmas.

Patraukli Pt, Ir ir Rh, kaip papildančių kobaltą, užneštą ant aliuminio oksido, savybė yra ta, kad jei nedidelis šių metalų kiekis žymiai padidina kobalto aktyvumą CO hidrinimo reakcijoje, tai dideli kiekiai nedaro kenksmingo poveikio katalizatoriaus aktyvumui ir selektyvumui /žiūr. Fig. 1-3/. Toks elgesys, čia ir toliau pavadintas "nejautrumas dozei", neišlieka visiems VIII grupės metalams ir net visiems tauriesiems metalams. Taip, pvz., nors ribotų Pd kiekių priedas nepadidina kobalto katalizatoriaus aktyvumo, didelių kiekių priedas intervale, kurį naudoja katalizatoriams Pt, Ir ir Rh, sumažina aktyvumą CO hidrinimui žymiai mažiau, negu kobalto katalizatoriams ant aliuminio oksido, neturintiems antrojo metalo priedų /žiūr. Fig. 7/.

Tokia savybė kaip nejautrumas dozei yra ypatingai svarbi charakteristika antriniais /santykinių dydžių aspektu/ komponentams pramoniniuose katalizatoriuose.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Sintezės dujų konversijos į angliavandenilius katalizatorius, turintis katalitiškai aktyvius Fišerio-Tropšo sintezei kobalto kiekius, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad turi bent vieną neįautrų dozei antrąjį metalą, parinktą iš grupės, susidedančios iš platinos, iridžio ir rodžio, nusodinto ant nešiklio iš aliuminio oksido, siekiant gauti galutinį katalizatorių, turintį teigiamą rentgeno spindulių difrakcijos vaizdą, ir kuriame antrojo nurodyto metalo kiekis yra mažesnis, negu kobalto.
5
2. Katalizatorius pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad kobalto kiekiai yra nuo maždaug 5 iki maždaug 60% katalizatoriaus svorio.
15
3. Katalizatorius pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad kobalto kiekiai yra nuo maždaug 10 iki maždaug 45% katalizatoriaus svorio.
20
4. Katalizatorius pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad nurodyto bent jau vieno iš antrųjų metalų kiekis yra nuo maždaug 0,1 iki maždaug 50 svorio % nuo kobalto kiekio katalizatoriuje.
25
5. Katalizatorius pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad nurodyto bent vieno iš antrųjų metalų kiekis yra intervale nuo maždaug 0,5 iki maždaug 20 svorio % nuo kobalto kiekio katalizatoriuje.
30
6. Katalizatorius pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad nurodytas nešiklis yra gama-aliuminio oksidas.
35
7. Katalizatorius pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad nurodyto nešiklio paviršiaus

plotas yra bent jau maždaug $100 \text{ m}^3/\text{g}$, porų tūris bent jau maždaug $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$.

5 8. Katalizatorius pagal 1 punktą, b e s i s k i -
r i a n t i s tuo, kad jis papildomai turi promotorių,
kurio kiekis nuo maždaug 0,1 iki maždaug 5% nuo ka-
talizatoriaus svorio, parinktą iš grupės, susidedančios
iš metalo oksidų elementų, parinktų iš periodinės
lentelės IIIB, IVB ir VB grupės.

10 9. Katalizatorius pagal 1 punktą, b e s i s k i -
r i a n t i s tuo, kad jo difrakciniame vaizde yra
pikais intervale 2θ nuo 65 iki 70 laipsnių, kur θ yra
refrakcijos kampas.

15 10. Katalizatorius sintezės dujų konversijai į anglia-
vandenilius, turintis kobaltą ir antrą metalą, parinktą
iš grupės, susidedančios iš platinos, iridžio, rodžio
ir jų mišinio, nusodintas ant nešiklio - aliuminio ok-
20 sido, siekiant gauti galutinį katalizatorių, kuris turi
teigimą rentgeno spindulių difrakcijos vaizdą, ir ku-
riame kobaltas yra katalitiškai aktyviais kiekiais iki
maždaug 60% katalizatoriaus svorio, o nurodyto antrojo
metalų katalizatoriuje yra santykinai mažesni kiekiai,
25 negu kobalto tokiame intervale, kuris leidžia padidinti
kobalto aktyvumą.

30 11. Katalizatorius pagal 10 punktą, b e s i s k i -
r i a n t i s tuo, kad nurodyto antrojo metalo kiekis
yra intervale nuo maždaug 0,1 iki maždaug 50 svorio %
nuo kobalto kiekio katalizatoriuje.

35 12. Katalizatorius pagal 10 punktą, b e s i s k i -
r i a n t i s tuo, kad turi efektyvų kiekį
promotoriaus, parinkto iš grupės, susidedančios iš me-
talo oksidų elementų, parinktų iš periodinės lentelės

IIIB, IVB, VB grupės, lantanidų, aktinidų, MgO, MnO ir jų mišinių.

- 5 13. Katalizatorius pagal 10 punktą, b e s i s k i -
r i a n t i s tuo, kad nurodyto promotoriaus kiekis
yra intervale nuo maždaug 0,1 iki maždaug 5 % nuo ka-
talizatoriaus svorio.
- 10 14. Katalizatorius pagal 10 punktą, b e s i s k i -
r i a n t i s tuo, kad nurodyto nešiklio
paviršiaus plotas yra bent jau apie 100 m²/g ir porų
tūris bent jau apie 0,3 cm³/g.
- 15 15. Katalizatorius pagal 10 punktą, b e s i s k i -
r i a n t i s tuo, kad elementų, neigiamai veikiančių
aliuminio oksido nešiklį, kiekis palaikomas lygyje, žė-
mesniame negu 100 dalių milijonui.
- 20 16. Katalizatorius pagal 10 punktą, b e s i s k i -
r i a n t i s tuo, kad nurodytas rentgeno spindulių
difrakcijos vaizdas turi pikus intervale 2Q nuo 65 iki
70 laipsnių, kur Q yra refrakcijos kampas.

Fig. 1.

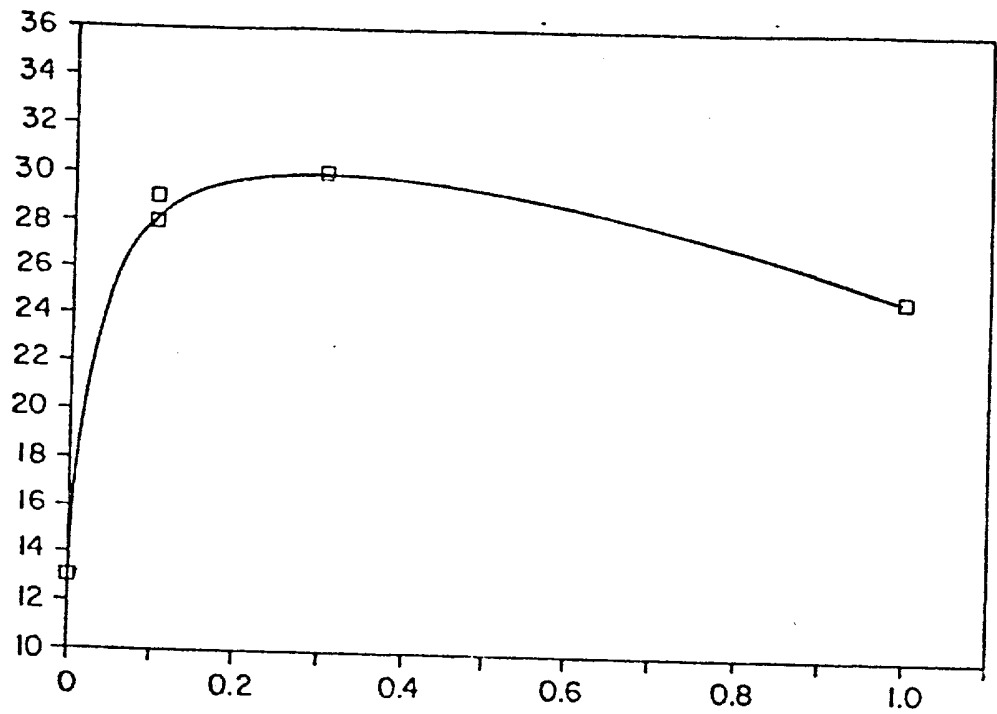


Fig. 2.

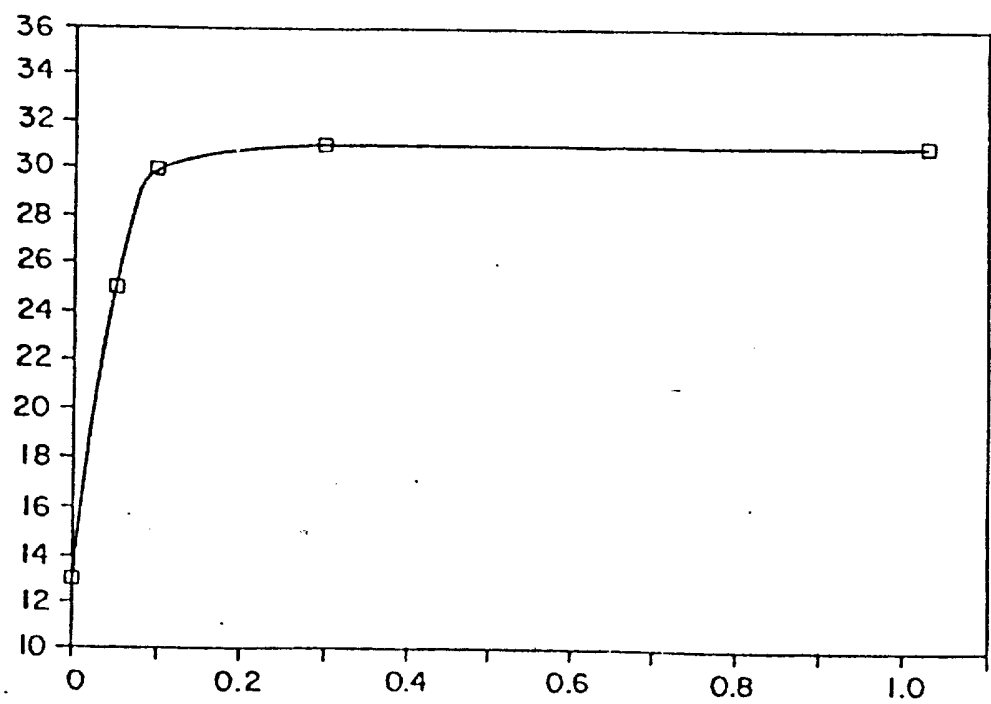


Fig. 3.

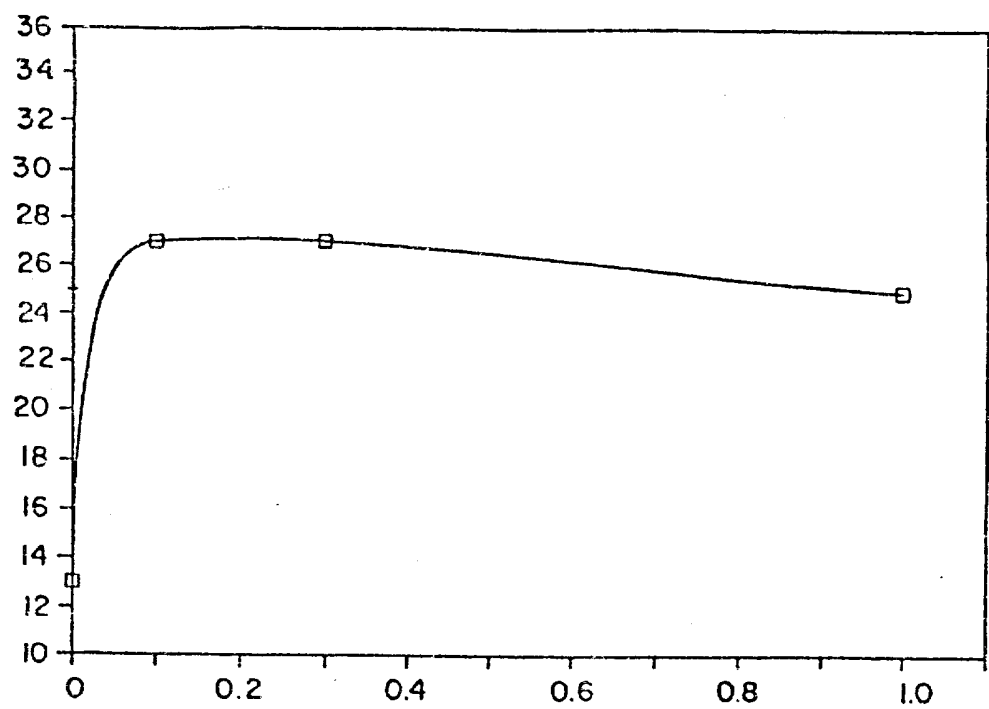


Fig. 4.

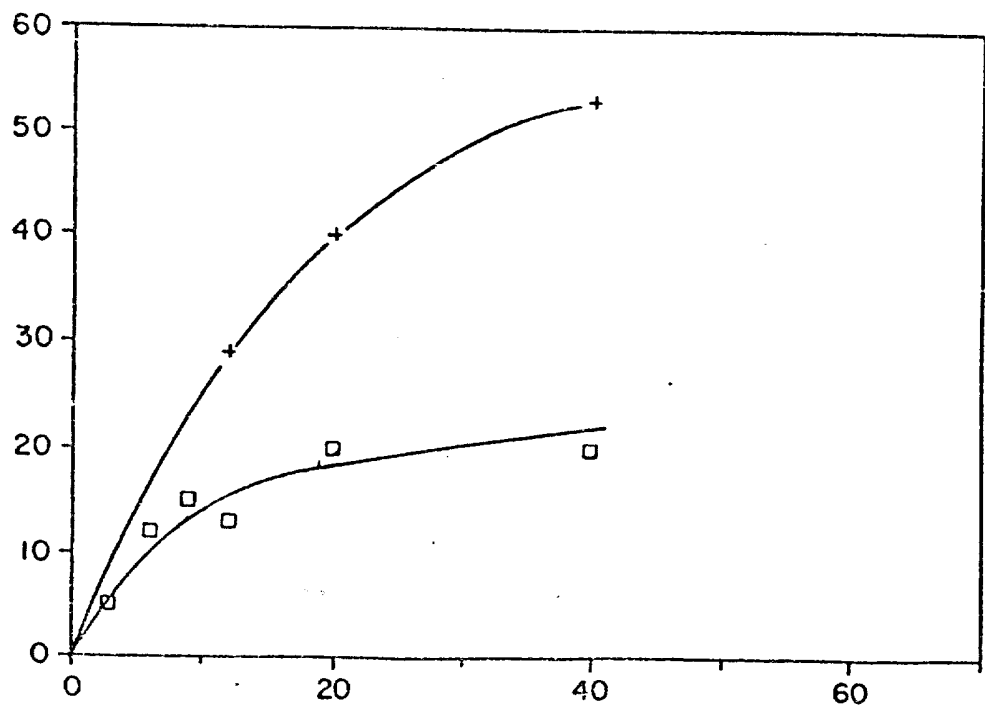


Fig. 5.

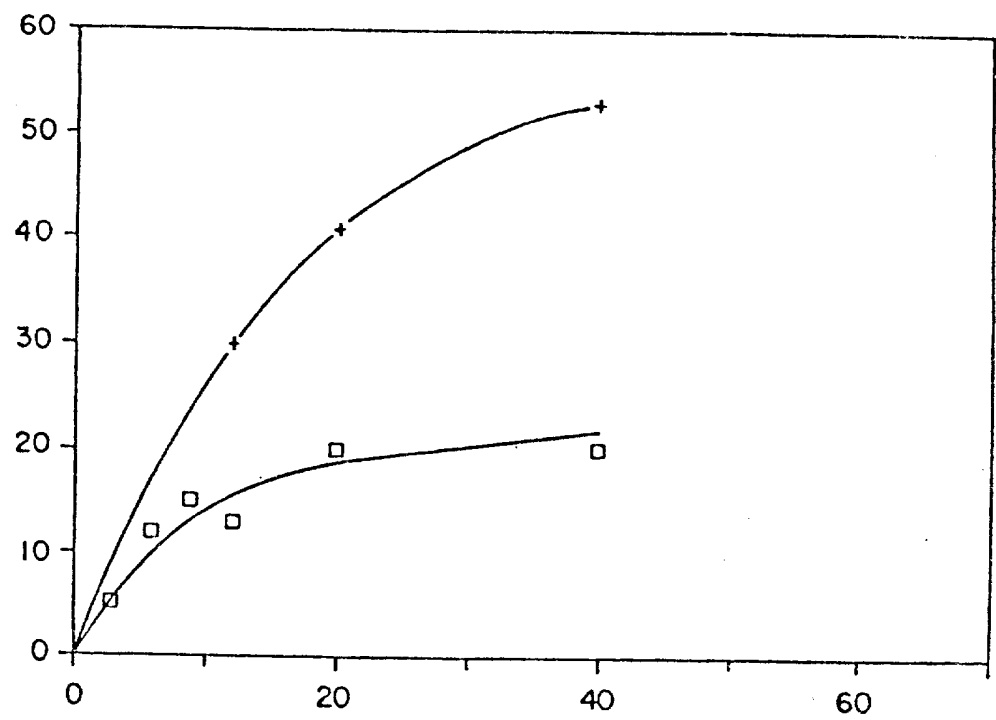


Fig. 6.

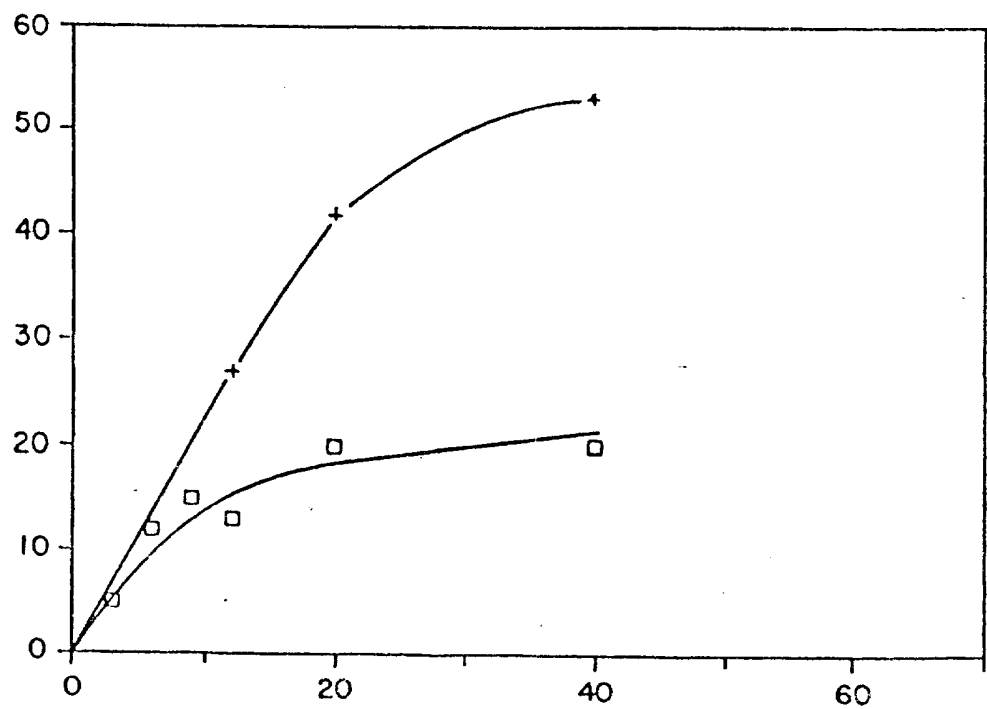
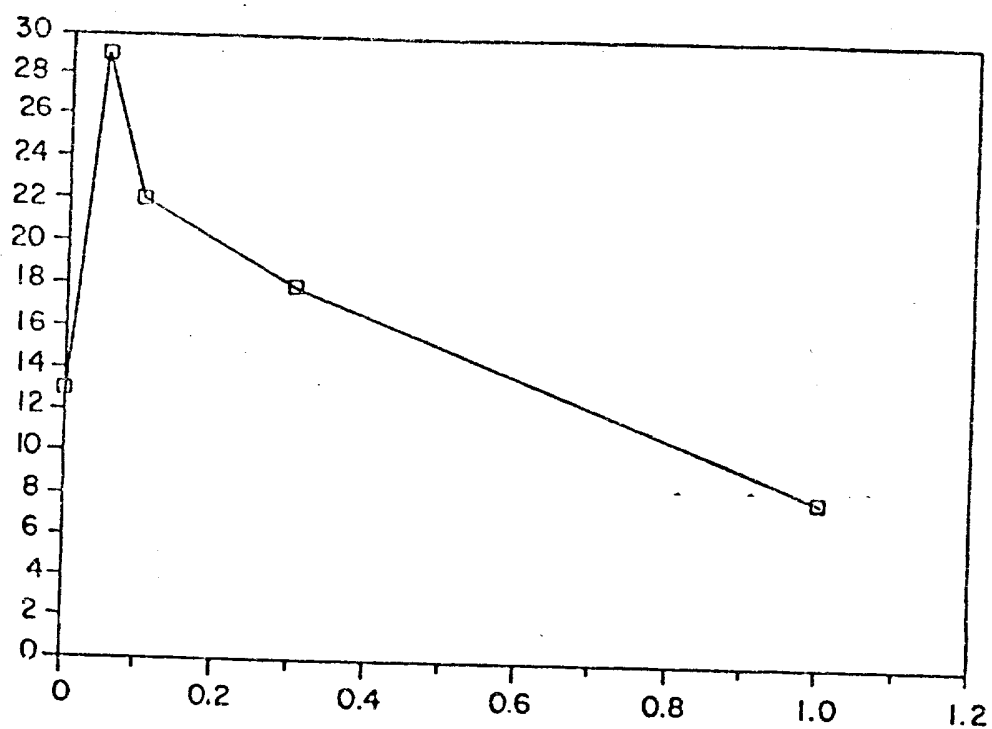


Fig.7.



LT 3622 B

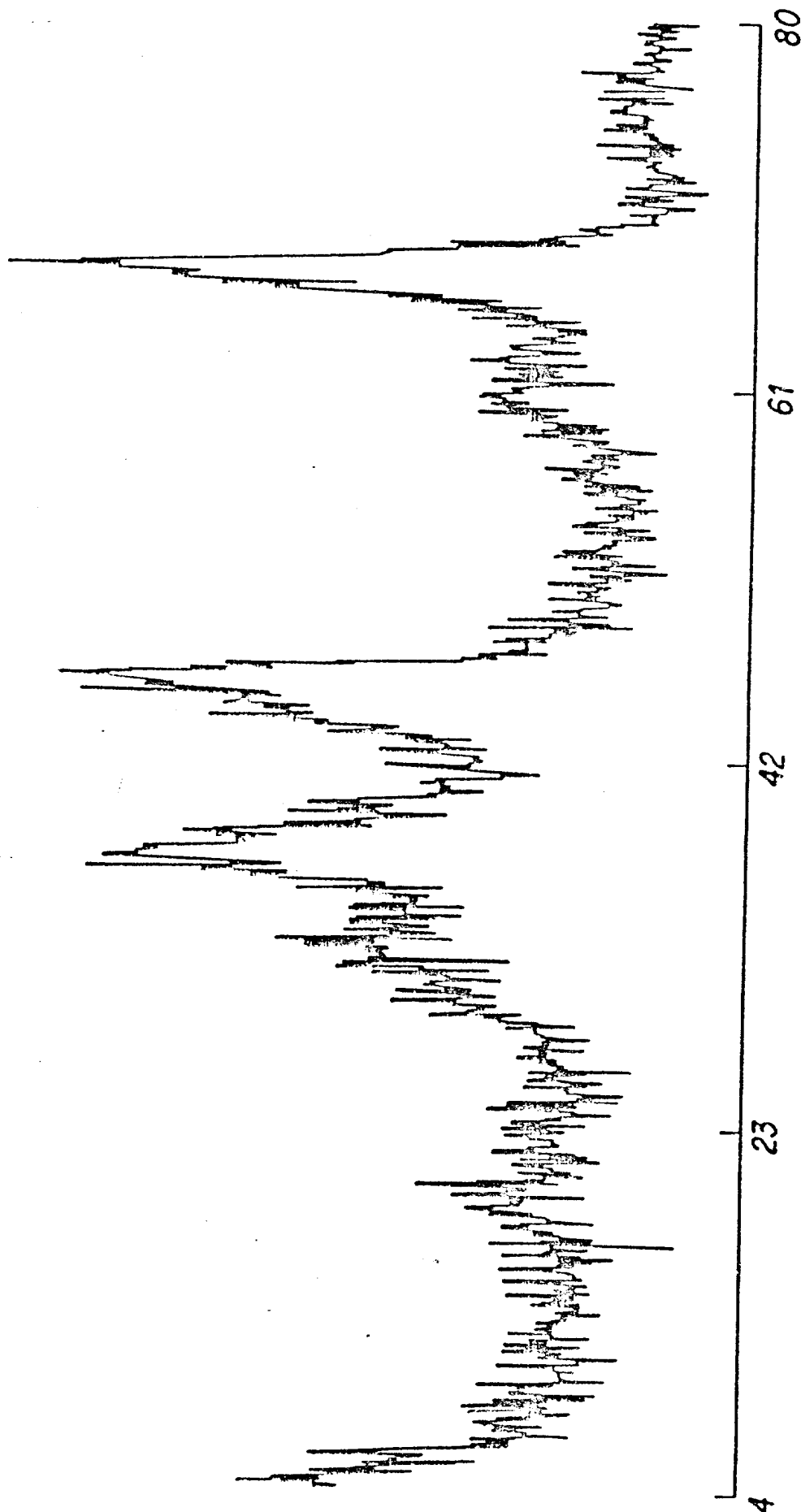


FIG. 8

LT 3622 B

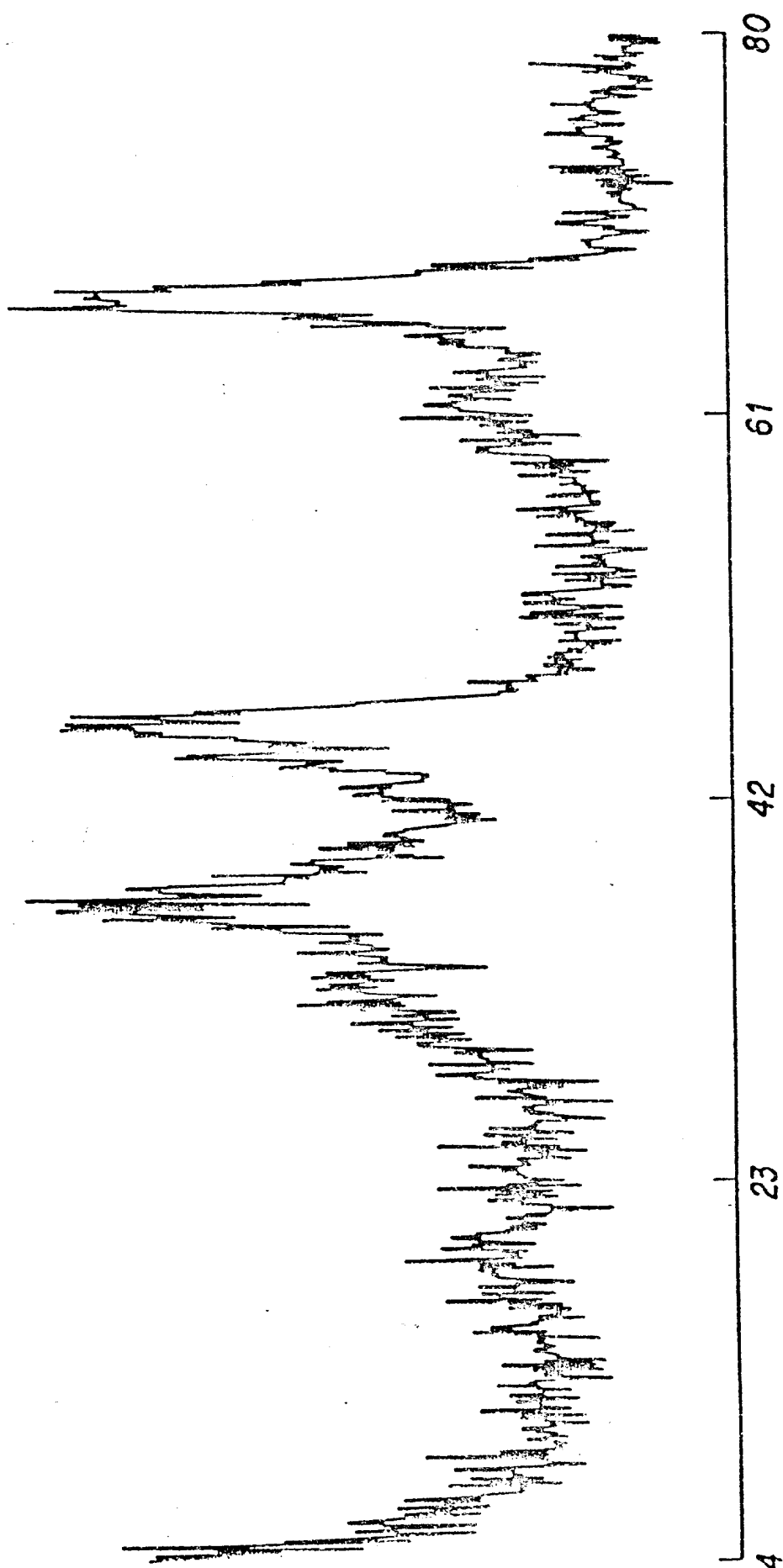


FIG. 9

LT 3622 B

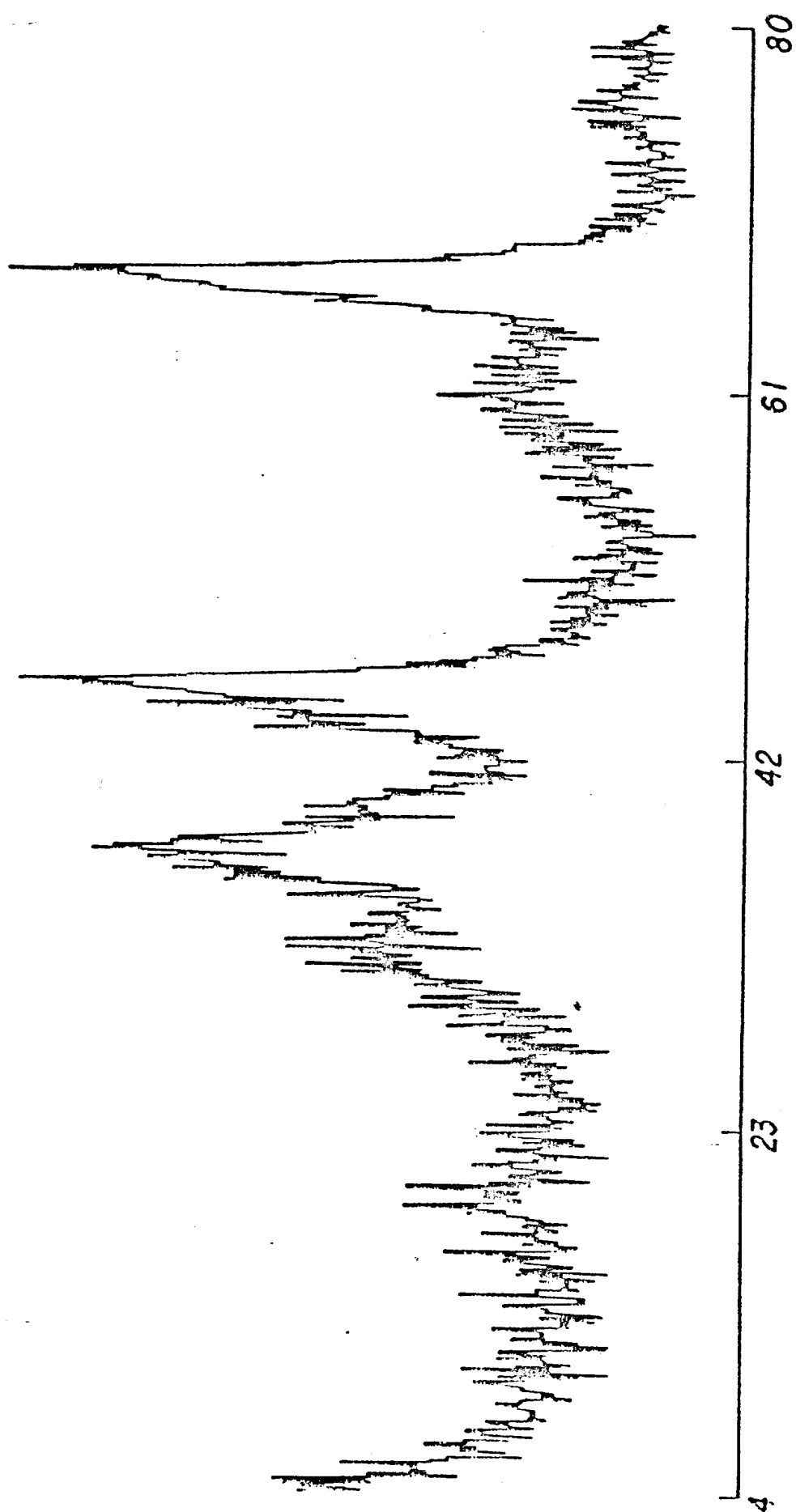


FIG. 10