

(19)



(10) **LT 4002 B**

(12)

PATENTO APRAŠYMAS

(11) Patent numeris: **4002**

(51) Int. Cl.⁵: **B01J 23/84**
C07C 1/04

(21) Paraiškos numeris: **IP1530**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 12 06**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 09 25**

(45) Patent paskelbimo data: **1996 06 25**

(60) SU duomenys: **SU 4356964, 1988 10 24**

(31, 32, 33) Prioritetas: **113095, 1987 10 23, US**

(72) Išradėjas:

James G. Goodwin, Jr., US

George Marcelin, US

Sigrid Eri, NO

Trygve Riis, NO

(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 gavimo būdas ir katalizatorius

(57) Referatas:

Aprašomas sintez-dujų, susidedančių iš vandenilio ir anglies oksido, konversijos į angliavandenilius būdas ir katalizatorius jam įvykdyti. Šiame būde pradinės sintez-dujos kontaktuoja su katalizatoriumi, susidedančiu iš katalitiškai aktyvaus kobalto kiekio, kuris sudaro iki 60 % katalizatoriaus svorio, ir katalitiškai aktyvaus renio kiekio, sudarančio iki 0,5-50 svorio % kobalto svorio, nusodintų ant aliuminio oksido pagrindo, ir kuriame gali būti šarminio metalo, kaip promotoriaus, ir metalo oksido promotoriaus.

Šis išradimas skirtas sintez-dujų pavertimo angliavandeniliais būdui ir katalizatoriui, būtent katalizatoriaus, kurio sudėtyje yra kobalto ir renio ant nešiklio iš aliuminio oksido, pritaikymui, o taip pat katalizatoriui.

Anglies oksido ir vandenilio mišinio (toliau vadinamo sintez-dujomis arba sintin-dujomis) konversijos reakcija, esant metaliniams katalizatoriams, kurios metu susidaro didesnio molekulinio svorio angliavandeniliai, buvo žinoma dar šio šimtmečio pradžioje.

Ši reakcija paprastai vadinama Fišerio-Tropšo arba F-T sinteze. Antrojo pasaulinio karo metu Vokietija šį būdą F-T sintezės pagrindu naudojo gazolino ir kitiems angliavandenilių produktams gauti. 1944 metais Vokietijoje veikė 9 F-T sintezės įrenginiai. Pagal Vokietijoje ištobulintą metodą pradžioje buvo naudojamas katalizatorius, susidedantis iš kobalto, magnio oksido, torio oksido ir kizelguro (100:5:8:200). Vėliau didžioji dalis torio oksido buvo pakeista magnio oksidu; tai buvo padaryta ekonominiais sumetimais. Šiuo metu pramoniniai F-T sintezės įrenginiai veikia Pietų Afrikos Sąjungoje. Šiuose įrenginiuose naudojamas nusodintas katalizatorius geležies pagrindu, kuriame yra įvairių aktyvuojančių medžiagų, didinančių stabilumą ir gerinančių produktų pasiskirstymą.

Įprasti F-T sintezės katalizatoriai - tai nikelis, kobaltas ir geležis. Nikelis, matyt, buvo pirma medžiaga, naudojama sintez-dujų pavertimo angliavandeniliais katalizatoriumi, daugiausia susidarant metanui (The Fisher-Tropsch Synthesis, R.B. Anderson, Academic Press (1984), p.2). Naudojant geležies ir kobalto katalizatorius gaunami ilgesnės grandinės angliavandeniliai, todėl šie katalizatoriai yra geri gaminant skystus angliavandenilius. Tačiau F-T sintezę gali katalizuoti ir kiti metalai. Labai aktyvus angliavandenilių susidarymo iš sintin-dujų katalizatorius yra rutenis. Žemose temperatūrose jo aktyvumas yra didesnis negu geležies, kobalto arba nikelio. Naudojant jį kaip didelio selektyvumo katalizatorių, susidaro sunkieji angliavandeniliai, o aukštame slėgyje - stambiamolekulinis vaškas. Rasta, kad osmis pasižymi vidutiniu, o platina, paladis ir iridis - mažu aktyvumu (Pichlor, "Advances in Catalysis", vol.1, Academic Press, N.Y., 1952). Naudojant kitų metalų, kurie yra

aktyvūs (pavyzdžiui, rodžio), katalizatorius, susidaro didelis procentinis oksiduotų produktų kiekis (Ichikawa, Chemtech., 6, 74 (1982)). Tirti ir kiti metalai (renis, molibdenas ir chromas). Tačiau jie pasižymi mažu katalitiniu aktyvumu, todėl juos naudojant pagrindinis reakcijos produktas yra metanas.

Sintetinant galima naudoti įvairias metalų kombinacijas. F-T sintezėje naudojant legiruotus nikeliu kobalto katalizatorius, padidėja metano išeiga ("Catalysis", Vol.IV, Reinhold Publishing Co., 1956, p.29). JAV patente 4088671 pažymima, kad pridėjus į kobaltą nedidelius rutenio kiekius, gaunamas aktyvus F-T sintezės katalizatorius, mažai selektyvus metano susidarymui. Tokiu būdu, kombinuojant du arba kelis metalus, galima gauti aktyvų F-T sintezės katalizatorių. Kaip taisyklė, patente aprašytų katalizatorių aktyvumas ir selektyvumas yra tos pačios eilės, kaip ir individualių komponentų.

Yra žinoma, kad metalų kombinacijos su kai kuriais oksidiniais nešikliais taip pat padidina angliavandenilių išeigą F-T sintezėje. Tai, matyt, susiję su aktyvaus metalo paviršiaus padidėjimu. Titano dioksido, kaip nešiklio, panaudojimas kobalto arba kobalto-torio katalizatoriuje aprašytas JAV patente 4595703. Šiuo atveju nešiklis padidina metalo arba metalų aktyvumą gaunant angliavandenilius. Iš tikrųjų, titano dioksidas priklauso metalų oksidų klasei, kuriems būdinga stipri metalo sąveika su nešikliu (S.I. Tauster et al, Science, 211, 1121 (1981)) ir dėl to padidėja metalų aktyvumas F-T sintezės procese.

Nustatyta, kad titano dioksido ir dviejų arba kelių metalų kombinacijos aktyvina katalizatorių F-T sintezės procese. JAV patente 4568663 pateikiami kobalto, renio ir torio bei kobalto ir renio kombinacijų katalizatoriai ant titano dioksido nešiklio, gaunant angliavandenilius iš metanolio arba sintez-dujų.

Šiame patente taip pat pažymėta, kad analogišką aktyvumo padidėjimą galima pasiekti kobalto ir renio arba kobalto, renio ir torio kombinacijomis su kitais neorganiniais oksidais.

Tačiau šiame patente konkrečiai aptariamas titano dioksido nešiklis. Kaip taisyklė, aktyvinant metalinį kobaltą ant titano dioksido nešiklio reniu, katalizatoriaus aktyvumas padidėja mažiau nei du kartus.

Rasta, kad pridėjus renio į kobaltą su kitais įprastais nešikliais, galima analogiškai padidinti aktyvumą. Literatūroje aprašyti katalizatoriai, turintys kobalto ir renio mišinį. Tačiau šie katalizatoriai yra gauti visai kitoms cheminėms reakcijoms. SSSR patente 610558 aprašytas katalizatorius, susidedantis iš kobalto ir renio ant aliuminio oksido nešiklio, pagerinantis angliavandenilių konversijos vandens garais proceso charakteristikas. Tačiau šis procesas neturi nieko bendro su angliavandenilių gavimu Fišerio-Tropšo sintezės būdu, kurio mechanizmas yra visai kitas. Nors kai kurie konversijos vandens garais katalizatoriai gali būti taikomi paverčiant sintez-dujas angliavandeniliais, tačiau gaminant didesnio anglies atomų skaičiaus (3 ir daugiau) angliavandenilius pastaruoju būdu, jie yra mažai selektyvūs. Pavyzdžiui, daugelio katalizatorių konversijoje vandens garais aktyvusis metalas yra nikelis. Tačiau taikant nikelį, kaip sintin-dujų konversijos katalizatorių, iš esmės gaunamas tik metanas.

Šiame išradime nustatyta, kad iš sintez-dujų (vandenilio ir anglies oksido) galima gauti skystus angliavandenilius, esant katalizatoriui ir procesui vykstant ant katalizatoriaus, susidedančio iš kobalto ir renio, aktyvuoto šarminiu metalu, su aliuminio oksido nešikliu. Šiuo atveju šarminis metalas yra vienas iš Periodinės sistemos IA grupės elementų: litis, natris, kalis, rubidis ir cezis.

Geriausia, kai siūlomame katalizatoriuje yra apytiksliai 5-60 % kobalto. Renis jame sudaro 0,5-50 %, o šarminis metalas - 0,5-5 % kobalto kiekio. Geriau, kai aliuminio oksidas yra gama-modifikacijos.

Nustatyta, kad pridėjus į katalizatorių, susidedantį iš esmės iš kobalto ant aliuminio oksido nešiklio, nedidelius kiekius renio, žymiai padidėja tokio katalizatoriaus aktyvumas, taikant jį angliavandenilių gavimui iš sintin-dujų. Šis rezultatas yra netikėtas, turint galvoje faktą, kad nusodintas ant aliuminio oksido renis pasižymi mažu katalitiniu aktyvumu, ir pagrindinis tuo metu susidarantis produktas yra metanas. Dar daugiau, pridėjus renio į kobaltą ne ant aliuminio oksido, o ant kito nešiklio, gaunamas daug mažesnio aktyvumo katalizatorius. Be to, aktyvesnis kobalto su renio priedais katalizatorius yra daugiau selektyvus didesnio anglies atomų skaičiaus angliavandenilių atžvilgiu ir mažiau selektyvus metanui, kas būdinga kobalto katalizatoriui ant aliuminio oksido. Taip pat nustatyta, kad pridėjus į

tokius katalizatorius nedidelius šarminio metalo kiekius, F-T sintezės proceso metu gaunami produktai su didesniu anglies atomų skaičiumi.

Toks didelis kobalto-renio ant aliuminio oksido aktyvumas ir metano nedidelio kiekio susidarymas yra netikėtas, turint omenyje tą faktą, kad, pirma, renio katalitinis aktyvumas F-T sintezės procese yra mažas; antra, taikant renio katalizatorių F-T sintezėje, iš esmės gaunamas metanas ir anglies oksidas ir, trečia, naudojant aliuminio oksidą kaip nešiklį katalizatoriuose, kuriuose yra tik kobaltas, nepadidėja, arba geriausiu atveju vos-vos padidėja aktyvumas, palyginus su kitais kobalto katalizatoriais ant kitų nešiklių. Tokiu būdu (nors priežastys nėra visai aiškos) kobalto ir renio kombinacijos su šarminiu metalu ant aliuminio oksido pagrindu gaunamas žymiai aktyvesnis katalizatorius, palyginus su individualių metalų ant nešiklio iš aliuminio oksido arba su tų metalų kombinacija, bet ant kito neorganinio nešiklio, pavyzdžiui, silicio dioksido, magnio dioksido, silicio dioksido ir aliuminio oksido mišinio, titano dioksido, chromo oksido arba cirkonio.

Be to, turint omenyje žinomą susidarančių produktų pasiskirstymą taikant renio katalizatorių, yra netikėtas didelis naujų katalizatorių selektyvumas C_2^+ angliavandeniliams ir mažas selektyvumas metanui ir anglies dioksidui. Pridedamas šarminis metalas padidina susidarančiuose produktuose vidutinį anglies atomų skaičių. Tai yra dar vienas naujų katalizatorių privalumas, nes lengvi produktai rinkoje yra pigesni negu sunkūs.

Siūlomame būde pradinės sintin-dujos, apimančios vandenilį ir anglies oksidą, kontaktuoja su kobalto ir renio katalizatoriumi ant aliuminio oksido pagrindo; santykinis renio kiekis katalizatoriuje yra žymiai mažesnis negu kobalto.

Būdas vykdomas 150-300 °C temperatūroje ir 1-100 atmosferų slėgyje, o valandinis tūrinis sintez-dujų suvartojimas sudaro apytiksliai 100-20000 cm³/g katalizatoriaus per valandą.

Geriau, kai būde naudojame katalizatoriuje yra apytiksliai 5-60 % kobalto ir 0,5-50 % renio, apskaičiuoto nuo kobalto kiekio. Geriau naudoti aliuminio oksido gama-modifikaciją. Figūroje 1 duotas CO konversijos laipsnio priklausomybės nuo renio kiekio katalizatoriuje, kuriame yra 12 % kobalto, grafikas.

Figūroje 2 duotas grafikas, iliustruojantis renio, pridėto į katalizatorių ant aliuminio oksido nešiklio, ir skirtingų kobalto kiekių įtaką CO konversijos laipsniui.

Figūroje 3 duotas tipiškas CO konversijos laipsnio priklausomybės nuo įrenginio darbo trukmės grafikas.

Figūroje 4 duota tipiško gazolio ir dar sunkesnio skysto produkto, gauto pagal šio išradimo būdą, dujinė chromatograma.

Figūroje 5 duotas produkto, gauto naudojant katalizatorių pagal šio išradimo būdą, Šulco-Flori alfa-koeficiento priklausomybės nuo kalio ir kobalto santykio grafikas.

Figūroje 6 duotas CO konversijos laipsnio priklausomybės nuo kalio ir kobalto santykio, naudojant šio išradimo katalizatorių, grafikas.

Šio išradimo katalizatorių sudėtyje aktyviu komponentu yra kobaltas ir renis ant aliuminio oksido pagrindo, be to, renio kiekis katalizatoriuje yra santykinai mažesnis negu kobalto. Katalizatoriaus sudėtyje gali būti šarminio metalo, t.y. elemento iš Periodinės sistemos IA grupės.

Šio išradimo būde pradinis mišinys, susidedantis iš vandenilio ir anglies oksido, atitinkamomis sąlygomis kontaktuoja su katalizatoriumi, kuriame aktyvūs komponentai yra kobaltas ir renis ant aliuminio oksido pagrindo ir kuriame renio kiekis yra santykinai mažesnis negu kobalto.

Šio išradimo būdas vykdomas 150-300 °C, geriau 180-200 °C, dar geriau 190-250 °C temperatūroje, 1-100, geriau 1-40, dar geriau 1-30 atmosferų slėgyje, esant valandiniam tūriniam greičiui 100-20000, geriau 100-10000 cm³ sintez-dujų/g katalizatoriaus per valandą. Valandinis tūrinis greitis - tai praleidžiamų dujų tūris (išmatuotas standartinėje temperatūroje ir slėgyje) katalizatoriaus svorio vienetui per valandą. Nustatyta, kad katalizatoriaus aktyvumas, vykdant būdą pagal šį išradimą, t.y. konvertuojant sintez-dujas, susidedančias iš vandenilio ir anglies oksido ir gaunant daugiausia parafininių angliavandenilių mišinį, yra labai didelis. Jau minėta, kad seniai žinoma, jog kobaltas yra aktyvus F-T sintezės katalizatorius. Taip pat žinoma, kad pridėjus renio į kobalto katalizatorių ant titano dioksido nešiklio, padidėja pastarojo aktyvumas, nors pats savaime renis yra katalitiškai mažai aktyvus F-T sintezės procese, o jo metu daugiausia gaunama metano.

Netikėtai rasta, kad nešiklis kobalto katalizatoriuose su pridėtu reniu yra labai svarbus ir kad pridėjus renio į kobalto katalizatorių ant aliuminio oksido, gaunamas žymiai aktyvesnis katalizatorius, negu tuo atveju, kai renis pridedamas į kobalto katalizatorių ant kito neorganinio oksido nešiklio. Šarminis metalas taip pat padidina vidutinį anglies atomų skaičių susidarantiame produkte.

Kobaltas, pridedamas į nešiklį, sudaro 60, geriau 4-45, dar geriau 10-45 sv. % katalizatoriaus svorio. Renis katalizatoriuje sudaro 0,5-50, geriau 1-30, dar geriau 2-20 sv.% kobalto svorio. Šarminis metalas sudaro 0,5-5 atom.% kobalto kiekio.

Geriau, kai katalizatoriaus sudėtyje, be renio, kobalto ir šarminio metalo, yra nedidelis kiekis aktyvuojančio metalo oksido, kuris sudaro apytiksliai 0,1-5, geriau apytiksliai 0,2-2 sv.% viso katalizatoriaus svorio. Geresni promotoriai yra Periodinės sistemos IIIB, IVB arba VB grupių elementų oksidai, būtent lantanidai ir aktinidai. Tokių oksidų pavyzdžiai apima Sc_2O_3 , Ir_2O_3 , La_2O_3 , Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Ac_2O_3 , ZrO_2 , PaO_2 , Nd_2O_3 , GeO_2 , V_2O_5 , Nb_2O_5 . Geriausias yra La_2O_3 arba lantanidų mišinys su didesniu lantano kiekiu. Į pateikiamų katalizatorių sudėtį taip pat gali įeiti MgO ir MnO tipo oksidai. Nors šie oksidai nėra būtini, paprastai jie naudojami katalizatoriuose, nes padeda susidaryti aukštesnės virimo temperatūros produktams, esant tam pačiam arba net didesniai katalitiniui aktyvumui. Tačiau šio išradimo katalizatoriai pasižymi dideliu aktyvumu ir selektyvumu ir be aukščiau nurodytų metalų oksidų priedų.

Katalitiškai aktyvūs metalai, šarminis metalas ir aktyvuojantis metalo oksidas (tuo atveju, jei jis yra katalizatoriaus sudėtyje) nusodinami ant aliuminio oksido. Nors tam tikslui galima naudoti ir kitus nešiklius, pastebėta, kad naudojant, pavyzdžiui, silicio dioksidą, titano dioksidą, chromo oksidą, magnio oksidą, silicio dioksido, aliuminio oksido ir cirkonio oksido mišinį, gaunami mažiau aktyvūs katalizatoriai.

Efektyviausias aliuminio oksidas, kaip nešiklis, būna tada, kai jo rūgštingumas yra mažas, gerai išsivystęs paviršius ir jis yra labai švarus. Šios savybės būtinos didelio aktyvumo katalizatoriui su mažu dezaktyvacijos greičiu gauti, o taip pat didelio molekulinio svorio produktams gauti. Aliuminio oksido nešiklio lyginamasis paviršius turi būti ne mažesnis, geriau didesnis, negu 100, dar geriau - negu $150 \text{ m}^2/\text{g}$. Jo poringumas turi būti ne mažesnis, geriau didesnis, negu $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$. Katalizatoriaus

nešiklis turi būti labai švarus, būtent tokių elementų, kaip, pavyzdžiui, siera arba fosforas, kurie neigiamai veikia katalizatoriaus aktyvumą, kiekis turi būti mažas. Sieros kiekis nešiklyje turi būti mažiau 100, geriau mažiau 50 m.d. Nors paprastai naudojamas gama-modifikacijos aliuminio oksidas, šiam tikslui galima naudoti ir kitas jo struktūras, pavyzdžiui, eta-, ksi-, teta-, delta-, kapa-aliuminio oksidą, bohemitą ir pseudobohemitą.

Aktyviųjų metalų, šarminio metalo ir aktyvuojančio oksido nusodinimo būdas ant nešiklio iš aliuminio oksido nėra reikšmingas. Tam tikslui galima naudoti skirtingus žinomus būdus. Vienas iš tokių būdų šio išradimo katalizatoriui gauti žinomas kaip "pradinio sauso sudrėkinimo" būdas. Pagal šį būdą, metalų druskos ištirpinamos tokiame tinkamo tirpiklio kiekyje, kurio pakanka katalizatoriaus poroms užpildyti. Pagal kitą būdą, oksidai ir hidroksidai nusodinami iš vandeninio tirpalo, pridėjus nusodinančių medžiagų. Yra dar vienas būdas, kuriame metalų druskos maišomos su sudrėkintu nešikliu tinkamame maišytuve tol, kol susidaro homogeninė masė. Naudojant pradinio sauso sudrėkinimo būdą, katalitiškai aktyvūs metalai ir šarminis metalas gali būti nusodinami ant nešiklio iš vandeninio arba organinio tirpalo. Tinkamu organiniu tirpikliu yra, pavyzdžiui, acetonas, metanolis, etanolis, dimetilformamidas, dietilo eteris, cikloheksanas, ksilenas ir tetrahidrofuranas. Sudrėkinimas iš vandeninio tirpalo vykdomas tuo atveju, kai naudojama $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ druska. Geriau naudoti organinį tirpiklį gaunant katalizatorių iš kobalto karbonilo.

Tinkami kobalto junginiai yra, pavyzdžiui, nitratas, acetatas, chloridas ir kobalto karbonilas. Geriausia druska, sudrėkinant iš vandeninio tirpalo, yra kobalto nitratas.

Tinkami renio junginiai apima, pavyzdžiui, oksidą, renio chloridą ir perrenio rūgštį. Pastaroji tinka gaminant katalizatorių iš vandeninio tirpalo.

Tinkamomis šarminių metalų druskomis, įvedant šarminį metalą į katalizatorių, yra, pavyzdžiui, nitratai, chloridai, karbonatai ir hidrokarbonatai. Metalų oksidų promotoriai gali būti katalizatoriuje, pavyzdžiui, kaip nitratai arba chloridai.

Sudrėkinti vandeniniu tirpalu katalizatoriai džiovinami 110-120 °C temperatūroje 3-6 valandas. Sudrėkintus organiniais tirpikliais katalizatorius

pradžioje geriau džiovinti rotaciniame garintuve, esant 50-60 °C ir sumažintam slėgiui, po to keletą valandų 110-120 °C temperatūroje.

Išdžiovintas katalizatorius kaitinamas oro sraute, didinant temperatūrą palaipsniui iki viršutinės ribos 200-500 °C, geriau iki 250-350 °C. Geriausia didinti temperatūrą 0,5-2 °C/min. greičiu. Maksimalioje temperatūroje katalizatorius laikomas 2-5 valandas. Katalizatorius drėkinamas tiek kartų, kol gaunamas katalizatorius, turintis reikiamą metalo kiekį. Sudrėkinimas kobaltu, reniu ir promotoriumi (tuo atveju, jei jis yra katalizatoriaus sudėtyje) gali būti vykdomas vienoje arba atskirose stadijose. Sudrėkinant atskirose stadijose, sudrėkinimą įvairiais aktyviais komponentais galima keisti.

Iškaitintas katalizatorius prieš naudojimą redukuojamas vandeniliu. Šią operaciją galima vykdyti vandenilio sraute atmosferos slėgyje, leidžiant vandenilį 30-100 cm³/min. greičiu (redukuojant 2 g katalizatoriaus).

Apdorojant didelius katalizatoriaus kiekius, srauto greitį būtina atitinkamai didinti. Aplinkos temperatūra pakeliama iki 250-450, geriau 300-400 °C 0,5-2 °C/min. greičiu, o katalizatorius maksimalioje temperatūroje laikomas apytikriai 6-24, geriau 10-24 valandas.

Redukuotas katalizatorius prieš naudojimą gali būti oksiduojamas ir redukuojamas. Norint oksiduoti katalizatorių, jis apdorojamas praskiestu deguonimi (1-3 % deguonies azote) kambario temperatūroje 0,5-2 valandas, o po to temperatūra didinama tuo pačiu greičiu ir iki tos temperatūros, kaip ir kaitinimo stadijoje. Katalizatorius laikomas 1-2 valandas aukštoje temperatūroje, lėtai paduodamas oras ir toliau apdorojamas oro atmosferoje 2-4 valandas aukštoje temperatūroje. Antrasis redukavimas vykdomas tomis pačiomis sąlygomis, kaip ir pirmasis.

Angliavandenilių sintezę iš sintez-dujų galima vykdyti žinomuose reaktoriuose, pavyzdžiui, nejudamo sluoksnio reaktoriuose, pseudoapdeginto sluoksnio reaktoriuose arba šlaminuose reaktoriuose.

Kadangi F-T reakcija yra egzoterminė, reaktoriuje turi būti įrenginys šilumai pašalinti, nes būtina tiksliai kontroliuoti temperatūrą. Aukščiau paminėtų reaktorių tipų charakteristikos rodo, kad jie tinka šio išradimo būdui realizuoti.

Geriau, kad katalizatoriaus dalelių dydis nejudančiame sluoksnyje arba verdančiame sluoksnyje būtų 0,1-10, dar geriau 0,5-5 mm. Kitiems reaktorių tipams geriau tinka dalelės, kurių dydis 0,01-0,2 mm.

Pradinės sintez-dujos yra anglies oksido ir vandenilio mišinys, gaunamas bet kuriuo žinomu būdu, pavyzdžiui, konvertuojant gamtines dujas vandens garais arba dalinai oksiduojant anglį. Molinis $H_2 : CO$ santykis paprastai yra 0,5-3 : 1, geriau 1:1 - 3:1, dar geriau 1,5:1 - 2,5:1. Anglies dioksidas pradiniame mišinyje yra nepageidautinas, bet jis nepablogina proceso arba katalizatoriaus aktyvumo, ir yra tik skiediklis. Sieros junginių kiekiai pradinėse medžiagose turi būti nedideli, geriau mažiau 1 m.d., nes jie neigiamai veikia katalizatoriaus aktyvumą.

Žemiau aprašyti šio išradimo būdai.

Pradine medžiaga naudojamos sintez-dujos, gautos bet kuriuo iš aukščiau paminėtų būdų. Vandenilio ir anglies oksido santykis sintez-dujose yra 1-3 ribose, geriau 1:5 - 2:5. Geriausia, kad H_2 ir CO santykis būtų stechiometrinis, t.y. būtų 1,2 - 2,2 ribose.

Esant tokiam stechiometriniam santykiui, sintin-dujos naudojamos labai efektyviai, nes nėra nei anglies oksido, nei vandenilio pertekliaus. Be H_2 ir CO, sintin-dujose gali būti kai kurių kitų dujų, tokių kaip anglies dioksido, metano ir azoto. Šios dujos yra skiedikliai, kas gali būti teigiama, naudojant vienus reaktorius, ir neigiama - naudojant kitų tipų reaktorius. Konkrečiau šis klausimas bus nagrinėjamas žemiau. Sieros vandenilio sintin-dujose turi būti labai mažai, geriau mažiau už 1 tūrinę m.d., nes siera yra katalizatoriaus nuodas.

Tuo atveju, kai pradinių sintin-dujų slėgis nėra pakankamas, jos suspaudžiamos iki reikiamo slėgio, kuris yra nuo 1 iki apytikriai 100, geriau 1-40, dar geriau 1-30 atmosferų ribose. Jei slėgis būtų mažesnis už 1 atmosferą, procesą reikėtų vykdyti vakuume, o tai nėra būtina, be to prireiktų papildomų išlaidų. Be to, vykdant procesą vakuume, sumažėja reakcijos greitis. Esant didesniam už 100 atmosferų slėgiui, taip pat didėja išlaidos dėl įrengimų patikimumo užtikrinimo, kurie turi gerai veikti dideliame slėgyje. Prieš paduodant sintin-dujas į reaktorių, jos pašildomos. Kadangi

F-T reakcijos metu išsiskiria daug šilumos, paprastai nėra būtina pakaitinti pradines dujas iki reakcijos temperatūros. Jos įkaista pačiame reaktoriuje, Jau minėta, kad gali būti įvairūs reaktorių tipai.

Pagrindinis kriterijus pasirenkant tą ar kitą reaktoriaus tipą, yra galimybė griežtai kontroliuoti egzoterminės F-T reakcijos temperatūrą. Siūlomo būdo vykdymui geriausiai tinka trys reaktorių tipai: vamzdiniai nejudamo sluoksnio reaktoriai, kuriuose katalizatorius yra vamzdeliuose, o skysta terpė cirkuliuoja išorinėje vamzdelių pusėje, nukreipdama šilumą, pseudoapdeginto sluoksnio reaktoriai ir šlaminiai reaktoriai, kuriuose smulkiai sumaltas katalizatorius suspenduojamas jungiančioje alyvoje. Paskutiniuose dviejuose reaktorių tipuose šilumą galima nukreipti skirtingais būdais: pakelti pradinių medžiagų laikymo temperatūrą, įrengti šilumokaičius ir nukreipti slenkantį srautą atšaldyti ir grąžinti jį į reaktorių.

Reaktoriaus temperatūra turi būti 150-325, geriau 180-280 °C ribose. Slėgis turi būti 1-100, geriau 1-30 atmosferų ribose. Pateiktas temperatūrų intervalas yra tipiškas Fišerio-Tropšo reakcijoms. Reakcijos greitis žemesnėse nei 150 °C temperatūrose tampa toks mažas, kad proceso vykdymas pramininiu būdu pasidaro neekonomiškas dėl didelių reaktoriaus dydžių. Vykdamas procesą temperatūrose, artimose 325 °C, selektyvumas skystų angliavandenilių atžvilgiu tiek sumažėja, kad procesas tampa neekonomiškas, nes yra daug pigesnių metano gavimo būdų. Valandinis tūrinis greitis (apskaičiuotas tik H₂ ir CO kiekiui pradinėje žaliavoje) turi būti 0,1-20, geriau 0,1-10 m³/kg katalizatoriaus per valandą. Esant tam tikroms darbinėms temperatūroms ir slėgiams, tūrinis greitis parenkamas taip, kad vienos eigos metu įvyktų reikalingo laipsnio konversija. Katalizatoriaus forma priklauso nuo naudojamo reaktoriaus tipo. Vamzdeliniuose nejudamo sluoksnio reaktoriuose galima naudoti nominalinio diametro, apytiksliai 0,5-6 mm, geriau 1,5 mm katalizatorių, ekstrudatų, granulių, rutuliukų, granuliuoto formos. Pseudoapdeginto sluoksnio reaktoriuose ir šlaminuose reaktoriuose galima naudoti smulkiai sumaltą katalizatorių. Žemiau pateiktas tipiškas katalizatoriaus, kurį galima naudoti šlaminuose reaktoriuose, dalelių pasiskirstymas pagal dydį:

<u>Dalelių dydis, μm</u>	<u>Svorio %</u>
0-5	0,2
5-7	1,5
7-9	1,3
9-13	0,5
13-19	1,1
19-27	1,5
27-38	3,3
38-53	5,7
53-75	15,7
75-106	25,7
106-150	26,4
150-212	13,9
212-300	3,2

Norint, kad pseudoapdeginto sluoksnio reaktoriai ir šlaminiai reaktoriai gerai veiktų, būtina, kad katalizatoriaus įkrovoje nebūtų per didelė didelių dalelių frakcija ir per daug didelė mažų dalelių frakcija. Dalelių dydis turi didelę reikšmę susidarant pseudoapdegintam sluoksniui arba suspensijai. Vykdamas procesą šlaminame reaktoriuje, didelę reikšmę turi jungiančios alyvos parinkimas. Paprastai tuo tikslu naudojama gaunamos alyvos frakcija. Kaip taisyklė, tinkama yra 20-50 anglies atomų angliavandenilių frakcija. Paleidimo metu kartu su skystais angliavandeniliais, gautais F-T proceso metu, galima naudoti 30-50 anglies atomų polialfaolefinus arba gerai išvalytą naftą, t.y. neturinčią heteroatominių ir aromatinių angliavandenilių.

Kontaktuojant sintin-dujoms su katalizatoriumi, reaktoriuje susidaro didelis parafininių angliavandenilių kiekis ir nedidelis kiekis olefinų ir oksigenatų. Kaip taisyklė, dalis susidariusių produktų lieka dujinėje fazėje, ir yra pašalinami iš reaktoriaus kartu su inertiniais komponentais ir su nesureagavusiomis pradinėmis dujomis. Dalis gauto produkto sudaro skystą fazę. Produkto, išeinančio iš reaktoriaus dujų fazėje, kiekis priklauso nuo proceso vykdymo sąlygų.

Nejudamo sluoksnio reaktoriuje skysta fazė pašalinama iš žemutinės katalizatorinių vamzdelių dalies arba pašalinama kartu su dujomis. Pseudoapdeginto sluoksnio reaktoriuje procesai vykdomi tokiomis sąlygomis, kad skysto produkto kiekis būtų mažas. Priešingu atveju, susidaręs produktas nusėda katalizatoriuje, ir sumažėja jo galimybė sudaryti pseudoapdegintą sluoksnį. Šlaminame reaktoriuje susidarę skysti produktai ištirpsta jungiančioje alyvoje, iš kurios jie gali būti

pašalinami bet kuriuo žinomu būdu, pavyzdžiui, filtruojant, centrifuguojant, nusodinant, dekantuojant ir t.t.

Išeinančios iš reaktoriaus dujos atšaldomos, ir skysti produktai (angliavandeniliai ir vanduo, kaip pašalinis produktas) kondensuojasi. Paprastai atšaldoma keliomis stadijomis, palaipsniui mažinant temperatūrą. Tai yra būtina, kad nesusidarytų vaškas, kuris gali užkimšti įrenginį. Jeigu reikia, papildomą angliavandenilių kiekį po paskutinio šaldytuvo arba separatoriaus galima pašalinti absorbuojant arba adsorbuojant.

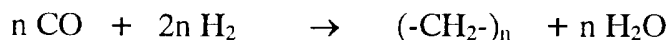
Vienos eigos metu konversijos laipsnis reaktoriuje gali keistis 10-90, geriau 40-90 % ribose. Jeigu vienos eigos metu konversijos laipsnis yra nepakankamas, tai išeinančios dujos, atskyrus iš jų produktą ir atskyrus slenkantį srautą inertinių komponentų patekimui į sistemą išvengti, gali būti sumaišomos su pradinėmis sintindujomis ir grąžinamos į reaktorių.

Jau aukščiau minėta, kad pradinėse sintin-dujose gali būti nedidelis kiekis azoto. Vykdamas procesą nejudamo sluoksnio reaktoriuje, azotas gali būti nepageidaujamas, kadangi jis praskiedžia pradinius produktus, ir tada sumažėja reaguojančių dujų parcialinis slėgis ir sumažėja bendras slėgis. Tačiau, vykdamas procesą pseudoapdeginto sluoksnio reaktoriuose ir šlaminuose reaktoriuose azotas gali turėti teigiamą įtaką, nes yra papildomas energijos šaltinis maišant ir palaikant katalizatorių pusiausvyroje. Šiuose reaktoriuose slėgio nuostoliai ne taip stipriai priklauso nuo srauto greičio.

Paskutinėje proceso stadijoje gali būti sumaišomi visi skysti produktai. Jeigu reikia, juos galima stabilizuoti ir rektifikuojant pašalinti lakius komponentus. Gautas skystas produktas pateikiamas prekybai, kaip sintetinė žalia nafta, arba rektifikuojamas atskiromis frakcijomis, kurios gali būti parduodamos atskirai. Pagal kitą variantą, prieš parduodant gautą produktą, galima katalitiškai pašalinti iš jo parafinus, arba vykdyti hidrokrekingo procesą. Dvi paskutinės operacijos pagerina gauto produkto charakteristikas, nes sumažinami takumo temperatūros nuostoliai, padidinamas oktaninis skaičius ir pakeičiami virimo temperatūros intervalai.

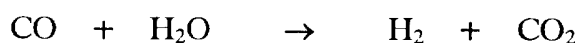
Išradimo būdu gauti produktai - tai sudėtingi mišiniai, susidedantys iš esmės iš tiesios grandinės angliavandenilių. Tačiau juose gali būti nedideli kiekiai šakotos

grandinės izomerų, olefinų, alkoholių ir kitų oksiduotų junginių. Pagrindinė reakcija gali būti užrašoma taip:



kurioje $(-\text{CH}_2-)_{\text{n}}$ yra tiesios grandinės iš n atomų angliavandenilis. Šis skaičius priklauso anglies atomams, sudarantiems pagrindinę molekulės grandinę. Susidarantys produktai - tai junginiai, kuriuose yra 1-50 ir daugiau anglies atomų.

Be to, esant katalizatoriams, pavyzdžiui, geležies pagrindu, gerai vyksta žinoma šalutinė vandens garų konversijos reakcija:



Naudojant šio išradimo katalizatorių, pastarosios reakcijos greitis paprastai labai mažas. Tačiau mes nustatėme, kad nors renio katalizatoriai ir yra labai selektyvūs anglies dioksidui, šio išradimo būde naudojamo kobalto katalizatoriaus su renio priedu selektyvumas anglies dioksido atžvilgiu neviršija vien tik kobalto katalizatorių selektyvumo.

Fišerio-Tropšo sintezės būdu gautuose produktuose paprastai yra įvairių angliavandenilių, pradedant nuo metano iki aukštos virimo temperatūros junginių. Jų pasiskirstymą galima išreikšti gerai žinoma matematine Šulco-Flori pasiskirstymo lygtimi:

$$W_i = (1 - \alpha)^2 i \alpha^{i-1},$$

kurioje i yra anglies atomų skaičius, α - Šulco-Flori pasiskirstymo koeficientas, kuris išreiškiamas kaip grandinės augimo greičio ir grandinės augimo ir nutrūkimo greičių sumos santykis. o W_i yra i anglies atomų produkto frakcijos svoris. Ši formulė rodo, kad padidėjus α , padidėja vidutinis anglies atomų skaičius susidarančiame produkte. Gaunant sunkesnius produktus, tokius kaip dizelinis kuras, kuris yra brangesnis negu lengvesni produktai, tokie kaip benzino-ligroino frakcija, geriau kad α reikšmė būtų didesnė.

Ši lygtis tinka produktams, gautiems šio išradimo būdu ir naudojant šio išradimo katalizatorių, tik metano išeiga, kaip taisyklė, didesnė, negu galima būtų tikėtis iš šio pasiskirstymo.

Tai reiškia, kad metanas, matyt, susidaro pagal kitokį mechanizmą.

Aktyvuoti šarminiu metalu katalizatoriai padeda susidaryti produktams su didesniu vidutiniu anglies atomų skaičiumi, negu naudojant neaktyvuotus katalizatorius. Tai reiškia, kad produktų, gautų naudojant aktyvuotus šarminiu metalu katalizatorius, Šulco-Flori koeficientas yra didesnis, negu naudojant neaktyvuotą katalizatorių.

Žinoma (ir tai parodyta viename iš žemiau pateiktų pavyzdžių), kad vieno renio katalitinis aktyvumas Fišerio-Tropšo reakcijoje yra mažas, o pagrindinis joje susidarantis produktas yra metanas. Iš kitos pusės, žinoma, kad naudojant šiame procese kobaltą, susidaro didelio anglies atomų skaičiaus angliavandeniliai. JAV patente 4568663 rašoma, kad nedideli renio, pridėto į kobalto katalizatorių ant titano dioksido, kiekiai padidina katalitinį aktyvumą. Šiame išradime nustatyta, kad angliavandenilių išeiga, naudojant kobalto katalizatorių su renio priedais ant aliuminio oksido nešiklio, yra daug didesnė, negu esant renio-kobalto katalizatoriams ant kitų neorganinių nešiklių. Aktyvumo ir selektyvumo sunkiesiems angliavandeniliams padidėjimas nesumažina selektyvumo metanui.

Žemiau šio išradimo būdas ir katalizatorius iliustruojami pavyzdžiais.

Žemiau pateikiami įvairių katalizatorių gavimo būdai ir rezultatai, gauti naudojant tuos katalizatorius sintez-dujų konversijos procese.

Katalizatoriai prieš naudojimą redukuojami. Tam tikslui katalizatorius apdorojamas vandeniliu $3000 \text{ cm}^3/\text{g/val}$ greičiu, katalizatorius pakaitinamas 1°C/min. greičiu iki 350°C ir laikomas toje temperatūroje 10 valandų. Visuose bandymuose, išskyrus 42 pavyzdį, sintez-dujos, susidedančios iš 33 tūrio % anglies oksido ir 67 tūrio % vandenilio, praleidžiamos virš 0,5 g katalizatoriaus, esančio nedideliame nejudančio sluoksnio reaktoriuje. Procesas vykdomas atmosferos slėgyje, esant 185, 195 ir 205°C temperatūrų režimui:

9 val. 50 min.	195°C temperatūroje
4 val. 20 min.	205°C temperatūroje
4 val. 30 min.	185°C temperatūroje
9 val. 50 min.	195°C temperatūroje

Sintez-dujos praleidžiamos $1680 \text{ cm}^3/\text{g}$ katalizatoriaus per valandą greičiu; susidarę reaktoriuje produktai analizuojami dujinės chromatografijos būdu. Katalizatoriai palyginami po 10-30 valandų bandymo.

1 pavyzdys

Katalizatorius, kuriame yra kobalto, bet nėra renio priedų

Šiame pavyzdyje aprašytas kobalto katalizatoriaus, naudojamo palyginimui, gavimas.

Pradinis tirpalas gaminamas, ištirpinant 17,03 g kobalto nitrato $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ir 0,76 g sumaišytų retųjų žemės metalų nitratų $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$, kur RE yra retieji žemės metalai (66 % La_2O_3 , 24 % Nd_2O_3 , 3,2 % Pa_6O_{11} , 0,7 % GeO_2 ir 1,1 % kitų oksidų (MeIycorp 5247)) 30 ml distiliuoto vandens. Gautas tirpalas maišant supilamas į 23 g gama-modifikacijos aliuminio oksido (Ketjen), kuris prieš naudojimą 10 valandų kaitinamas 500°C temperatūroje. Paruoštas katalizatorius 5 valandas džiovinamas krosnyje 115°C temperatūroje. Išdžiovintas katalizatorius kaitinamas ore, pakaitinamas $1^\circ\text{C}/\text{min.}$ greičiu iki 300°C ir po to 2 valandas laikomas šioje temperatūroje. Gautame katalizatoriuje yra 12 sv. % kobalto ir 1 sv. % retųjų žemės metalų (visa kita - aliuminio oksidas) Šis katalizatorius žemiau pateiktoje 1 lentelėje žymimas kaip "a" kompozicija. Po to aukščiau aprašyta procedūra pakartojama, gaunant katalizatorių, kuris 1 lentelėje pažymėtas "b".

Tyrimų rezultatai, gauti naudojant šiuos katalizatorius, pateikti 1 lentelėje. Šioje, o taip pat ir tolimesnėse lentelėse selektyvumas išreiškiamas anglies oksido, paversto kitais produktais, procentais.

Šioje lentelėje pateikti duomenys rodo, kad kobalto katalizatorius yra labai selektyvus etanui ir ilgos grandinės angliavandeniliams ir mažai selektyvus metanui ir anglies dioksidui.

1 lentelė

Tempera- tūra, °C	Kompozi- cija	CO konversijos laipsnis	C ₂ ⁺ selekty- vumas	CH ₄ selek- tyvumas	CO ₂ selek- tyvumas
185	a	7	91,1	7,2	1,7
	b	11	91,8	7,1	1,1
195	a	12	90,0	8,9	1,1
	b	18	90,2	9,0	0,8
205	a	21	87,7	11,3	1,0
	b	29	86,7	12,4	0,9

2 pavyzdys**Katalizatorius, kuriame yra renio, bet nėra kobalto**

Šiame pavyzdyje aprašytas palyginamojo renio katalizatoriaus gavimas. Katalizatorius gaunamas pagal 1 pavyzdyje aprašytą metodiką, išskyrus tai, kad pradinį tirpalą sudarė 0,33 g perrenio rūgšties HReO₄ 82,5 %-nio vandeninio tirpalo ir 0,54 g retųjų žemės metalų nitratų. 24 ml tirpalo supilama į 20 g iškaitinto aliuminio oksido. Paruoštą katalizatorių sudaro 1 sv. % renio ir 1 sv. % retųjų žemės metalų oksidų (visa kita - aliuminio oksidas).

Tyrimų duomenys, gauti naudojant šį katalizatorių, pateikti 2 lentelėje.

2 lentelė

Tempera- tūra, °C	CO konversijos laipsnis	C ₂ ⁺ selekty- vumas	CH ₄ selek- tyvumas	CO ₂ selek- tyvumas
185	0,3	20	30	50
195	0,3	19	31	50
205	0,3	19	31	50

3 pavyzdys**Katalizatorius, kuriame yra renio, bet nėra kobalto**

Vykdamas procesą pagal 2 pavyzdyje aprašytą metodiką, tik naudojant 0,83 g perrenio rūgšties, gaunamas katalizatorius, kuriame yra 4 sv. % renio.

Tyrimų rezultatai, gauti naudojant šį katalizatorių, pateikti 3 lentelėje.

3 lentelė

Tempera- tūra, °C	CO konversijos laipsnis	C ₂ ⁺ selekty- vumas	CH ₄ selek- tyvumas	CO ₂ selek- tyvumas
185	0,3	20	30	50
195	0,3	19	31	50
205	0,3	19	31	50

2 ir 3 lentelėse pateikti duomenys rodo, kad katalizatoriai, kuriuose yra renio, bet nėra kobalto, yra labai mažai aktyvūs, gaminant skystus angliavandenilius iš sintin-dujų.

Apie pusę produkto sudaro anglies dioksidas, o didelę dalį susidariusių angliavandenilių sudaro metanas.

4-11 pavyzdžiai

Katalizatoriai, kurių sudėtyje yra kobalto ir renio

Katalizatoriai gaunami pagal 1 pavyzdyje aprašytą metodiką, tik į tirpalą pridedami skirtingi perrenio rūgšties kiekiai. Taip gauti katalizatoriai, turintys 12 sv.% kobalto, 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 1,0, 2,0, 4,0 ir 8,0 sv.% renio ir, be to, dar 1,0 sv.% retųjų žemės metalų elementų oksidų. 4-je lentelėje ir fig.1 pateikti bandymų rezultatai, naudojant 4-11 pavyzdžiuose gautus katalizatorius 195 °C temperatūroje. Fig.1 pateiktas anglies oksido konversijos laipsnio priklausomybės nuo pridėto į katalizatorių, kuriame yra 12 sv.% kobalto, renio grafikas.

4 lentelė

Pvz. Nr.	Co sv. %	Re sv. %	CO konversijos laipsnis	C ₂ ⁺ selekty- vumas	CH ₄ selek- tyvumas	CO ₂ selek- tyvumas
4	12	0,1	26	89,8	9,6	0,6
5	12	0,2	29	88,9	10,4	0,7
6	12	0,3	27	88,2	11,0	0,8
7	12	0,5	31	88,3	10,9	0,8
8	12	1,0	33	87,7	11,4	0,9
9	12	2,0	31	85,7	13,3	1,0
10	12	4,0	28	84,7	14,2	1,1
11	12	8,0	25	84,5	14,2	1,3

Palyginus duomenis, pateiktus 1 ir 4 lentelėse, o taip pat fig.1, matyti, kad nedideli renio kiekiai, pridėti į kobalto katalizatorių ant aliuminio oksido nešiklio, labai padidina anglies oksido konversijos laipsnį pradinėje medžiagoje. Esant tik 0,1 sv.% renio, CO konversijos laipsnis padidėja apytikriai dvigubai. Tikslios renio koncentracijos nustatymas, kuriai esant gaunamas optimalus katalizatoriaus aktyvumas, yra labai svarbus, nes anglies oksido konversijos laipsnis, pridedant nedidelius renio kiekius, greitai didėja, pasiekia maksimumą ir po to palaipsniui mažėja iki reikšmės, atitinkančios mažiau negu 1 sv.% renio. Tačiau, esant net maksimalioms renio koncentracijoms (8 %), konversijos laipsnis, palyginus su katalizatoriais be renio, yra žymiai didesnis.

Svarbu tai, kad aktyvumo padidėjimas nepadidina selektyvumo metanui arba anglies dioksidui. 4 lentelėje pateikti duomenys rodo, kad anglies oksido konversijos laipsnio padidėjimas nesusijęs su selektyvumo pasikeitimu metanui arba anglies dioksidui. Tokiu būdu, pridėjus renio į katalizatorių, pagrindiniais reakcijos produktais lieka angliavandeniliai.

12-25 pavyzdžiai

Katalizatoriai, kurių sudėtyje yra kobalto ir renio

Katalizatoriai gaunami pagal 1 pavyzdyje aprašytą metodiką, tik į pradinį tirpalą pridedami skirtingi kobalto nitrato ir perrenio rūgšties kiekiai. Gautuose katalizatoriuose buvo 3,0-40 sv.% kobalto ir 0-5,0 sv.% renio ir, be to, 1,0 sv.% retųjų žemės elementų oksidų.

5-je lentelėje pateikti bandymų rezultatai, gauti naudojant 12-25 pavyzdžiuose pagamintus katalizatorius 195 °C temperatūroje.

5 lentelė

Pvz. Nr.	Co sv. %	Re sv. %	CO konversijos laipsnis	C ₂ ⁺ selektyvumas	CH ₄ selektyvumas	CO ₂ selektyvumas
1	2	3	4	5	6	7
12	3	0,0	5	90,7	8,1	1,2
13	3	0,25	4	87,2	10,4	2,4

5 lentelė (tęsinys)

1	2	3	4	5	6	7
14	6	0,0	12	90,0	8,9	1,1
15	6	0,5	16	88,2	10,0	1,0
16	9	0,0	15	90,0	9,1	0,9
17	9	0,75	25	88,1	11,1	0,8
18	20	0,0	20	89,3	9,8	0,9
19	20	0,5	40	87,9	11,1	1,0
20	20	1,0	46	86,1	12,9	1,0
21	20	5,0	42	83,9	14,8	1,3
22	40	0,0	20	89,3	9,7	1,0
23	40	1,0	56	85,0	13,2	1,8
24	40	2,0	58	84,3	13,7	2,0
25	40	5,0	60	81,9	15,7	2,4

5 lentelėje pateikti rezultatai rodo, kad kobalto katalizatorių be renio katalitinis aktyvumas labai padidėja, didėjant kobalto koncentracijai 3-6 % intervale. Tačiau toliau didinant kobalto koncentraciją iki 40 %, stebimas tik nedidelis aktyvumo padidėjimas. Esant 8 % kobalto, pridėjus renio, katalitinis aktyvumas nepadidėja, tačiau esant didesnėms kobalto koncentracijoms, renio pridėjimas labai padidina katalitinį aktyvumą. Toks aktyvumo padidėjimas, didėjant renio koncentracijai katalizatoriuose, kuriuose kobalto koncentracija taip pat didesnė, iliustruojamas grafiku, pateiktu fig.2.

26 ir 27 pavyzdžiai

Kobalto-renio katalizatoriai su promotoriais

Iliustruojant kitų promotorių, o ne retųjų žemės metalų oksidų, įtaką katalitiniam aktyvumui, buvo gaminami kiti katalizatoriai. Jie gauti pagal 8 pavyzdyje aprašytą metodiką, tik vietoj retųjų žemės metalų nitratų buvo naudojamas cirkonio nitratas $Zr(NO_3)_4$ arba vanadilo oksalatas $VO(C_2O_4H)_3$. 6-je lentelėje pateikti rezultatai gauti naudojant katalizatorių, pagamintą pagal 26 ir 27 pavyzdžiuose aprašytą metodiką 195 °C temperatūroje. Katalizatoriaus sudėtyje be nurodyto promotoriaus buvo 12 % kobalto ir 1 % renio ant aliuminio oksido pagrindo.

6 lentelė

Pvz. Nr.	Promotorius	CO konversijos laipsnis	C ₂ ⁺ selektyvumas	CH ₄ selektyvumas	CO ₂ selektyvumas
26	ZrO ₂ (0,75 sv.%)	31	87,9	11,3	0,8
27	V ₂ O ₅ (0,56 sv.%)	26	89,4	9,8	0,8

28-41 pavyzdžiai**Kobalto-renio katalizatoriai ant kitų nešiklių**

Katalizatorių ant aliuminio oksido nešiklio palyginimui gaminami katalizatoriai ant kitų nešiklių. Katalizatoriai gaunami pagal 8 pavyzdyje aprašytą metodiką, tik be retųjų žemės metalų priedų. Gaminami katalizatoriai ant titano dioksido, naudojant 500 ir 600 °C temperatūroje iškaitintą titano dioksidą. Iškaitintas 600 °C temperatūroje titano dioksidas yra daugiausia rutilo kristalinės modifikacijos, o iškaitintame 500 °C temperatūroje katalizatoriuje - rutilo ir anatazo santykis lygus apytiksliai 1:1. Katalizatorių ant titano dioksido, iškaitintų tose dviejose temperatūrose, katalitinis aktyvumas vienodas.

Nešikliais naudojamas silicio dioksidas Davidson Grade 59, titano dioksidas Degussa P25, chromo oksidas Alpha Chemical Nr.88272, magnio oksidas, gautas iškaitinus magnio karbonatą Fisher, silicio dioksido ir aliuminio oksido mišinys American Cyanamid AAA ir cirkonio oksidas Alpha Chemical Nr.11852 (2 % aliuminio oksido). Katalizatorių sąstatai ant skirtingų nešiklių pateikti 7 lentelėje.

7 lentelė

Pvz.	Nešiklis	Nešiklio svoris, g	Medžiagų svoris su-drėkinimo tirpale, g		Gauto katalizatoriaus sąstatas, sv.%	
			Co(NO ₃) ₂	HReO ₄ [*]	Co	Re
1	2	3	4	5	6	7
28	Silicio dioksidas	20	13,47	-	12	-
29	Titano dioksidas	20	13,62	0,38	12	1,0
30	Titano dioksidas ^{**}	25	16,84	-	12	-
31	Titano dioksidas ^{**}	24,64	16,78	0,46	12	1,0

7 lentelė (tęsinys)

1	2	3	4	5	6	7
32	Titano dioksidas***	25	16,78	-	12	-
33	Titano dioksidas***	24,64	16,78	0,46	12	1,0
34	Chromo oksidas	20	13,47	-	12	-
35	Chromo oksidas	21,3	14,51	0,40	12	1,0
36	Magnio oksidas	21,59	14,54	-	12	-
37	Magnio oksidas	14,54	10,67	0,29	12	1,0
38	Silicio dioksido ir aliuminio oksido mišinys	20	13,47	-	12	-
39	“	20	13,62	0,38	12	1,0
40	Cirkonio oksidas	20	13,47	-	12	-
41	Cirkonio oksidas	20	13,62	0,38	12	1,0

* 82,5 %-nės perrenio rūgšties svoris, ** iškaitinta 500 °C temp., *** iškaitinta 600 °C temp.

Nustatant katalizatorių, gautų aukščiau duotuose pavyzdžiuose aktyvumą, jie buvo tiriami sintez-dujų konversijos į angliavandenilius procese. Bandymai atlikti 195 °C temperatūroje, o rezultatai pateikti 8 lentelėje. Palyginimui šioje lentelėje pateikti bandymų su katalizatoriumi ant aliuminio oksido nešiklio rezultatai.

8 lentelė

Pvz. Nr.	Co	Re	Nešiklis	CO konversijos laipsnis	C ₂ ⁺ selektyvumas	CH ₄ selektyvumas	CO ₂ selektyvumas
1	12	-	Al ₂ O ₃	12	90	8,9	1,1
8	12	1	Al ₂ O ₃	33	87,7	11,4	0,9
28	12	-	SiO ₂	11	90,1	8,7	1,2
29	12	1	SiO ₂	12	88,1	10,7	1,2
30	12	-	TiO ₂ *	11	87,6	11,8	0,6
31	12	1	TiO ₂ *	17	86,5	12,8	0,7
32	12	-	TiO ₂ **	11	87,6	11,7	0,7
33	12	1	TiO ₂ **	17	85,8	13,5	0,7
34	12	-	Cr ₂ O ₃	1	83,5	15,5	1,0
35	12	1	Cr ₂ O ₃	2	80,8	12,3	6,9
36	12	-	MgO	0,3	20,0	30,0	50,0
37	12	1	MgO	0,3	19,1	30,9	50,0
38	12	-	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5	76,3	22,2	1,5
39	12	1	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	6	78,6	19,8	1,6
40	12	-	ZrO ₂	4	80,9	16,3	2,8
41	12	1	ZrO ₂	7	78,8	18,7	2,5

* nešiklis iškaitintas 500 °C temperatūroje; ** nešiklis iškaitintas 600 °C temperatūroje.

Katalizatoriai, kurių charakteristikos pateiktos 8 lentelėje, pagaminti norint įrodyti, kad F-T sintezės katalizatoriai gali būti ant skirtingų neorganinių nešiklių. Duomenų analizė rodo, kad nešiklis turi didelę reikšmę katalizatoriui ir kad vienodos sudėties katalizatorių ant skirtingų nešiklių katalitinis aktyvumas labai skiriasi. Dar daugiau, nustatyta, kad tik kobalto-renio katalizatorių ant aliuminio oksido nešiklio aktyvumas ir selektyvumas yra tinkamas praktikoje.

Katalizatorių ant magnio oksido ir chromo oksido nešiklių (tiek su renio priedais, tiek ir be jų) katalitinis aktyvumas labai mažas. Katalizatorių ant cirkonio oksido nešiklio ir silicio dioksido ir aliuminio oksido mišinio aktyvumas yra šiek tiek didesnis, tačiau selektyvumas C_2^+ angliavandeniliams mažas. Jų aktyvumas nedaug padidėja ir pridėjus renio.

Katalizatorių be renio priedų ant silicio dioksido ir titano dioksido aktyvumas beveik toks pats, kaip ir kobalto katalizatoriaus ant aliuminio oksido nešiklio. Pridėjus renio, katalizatorių ant aliuminio oksido nešiklio aktyvumas staigiai padidėja - apytiksliai nuo 12 iki 30 % anglies oksido konversijos laipsnio, tuo tarpu katalizatoriaus ant silicio dioksido aktyvumas padidėja labai nedaug (nuo 11 iki 12 % anglies oksido konversijos laipsnio). Katalizatoriaus ant titano dioksido aktyvumas padidėja daugiau, bet ne taip žymiai (nuo 11 iki 17 % anglies oksido konversijos laipsnio).

Galima padaryti išvadą, kad kobalto katalizatorių ant aliuminio oksido aktyvumas, pridėjus nedidelius renio kiekius, labai padidėja, esant kobalto koncentracijai katalizatoriuje daugiau už 5 sv.%. Nors renio priedai padidina katalizatoriaus aktyvumą ant kitų nešiklių, tačiau šis padidėjimas yra daug ryškesnis katalizatoriams ant aliuminio oksido. Šis rezultatas yra netikėtas ir jo negalima buvo numatyti žinomų duomenų pagrindu.

42 pavyzdys

Katalizatorius gaminamas pagal 24 pavyzdyje aprašytą metodiką, tik nešikliu naudojamas aliuminio oksidas Harshaw 4100P. Katalizatorius tiriamas šlaminiam reaktoriuje, bet iš pradžių jis apdorojamas taip: 100 g katalizatoriaus įdedama reaktoriuje į 152 cm ilgio ir 2,5 cm išorinio skersmens vertikalų vamzdį, pagamintą iš nerūdijančio plieno 40. Iš apačios į vamzdį paduodamas vandenilis $1900 \text{ cm}^3/\text{min}$.

greičiu, ir taip susidaro pseudoapdegintas sluoksnis. Pseudoapdegintas sluoksnis stabilizuojamas, po to temperatūra didinama $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ greičiu iki maksimalios $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūros. Šioje temperatūroje katalizatorius laikomas 16 valandų, o po to atvėsinaamas iki $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Šioje temperatūroje vandenilis pakeičiamas heliu ir katalizatorius atšaldomas iki aplinkos temperatūros. $14,1\text{ g}$ tokiu būdu redukuoto katalizatoriaus sumaišoma su 206 g Synfluid (Synfluid 8 Est PAO Chevron Company) ir visas mišinys sudedamas į $2,5\text{ cm}$ vidinio skersmens ir 91 cm ilgio šlaminį reaktorių. Į reaktorių 1080 l/val. greičiu paduodamas CO , H_2 ir N_2 mišinys (1:2:3). Temperatūra padidinama iki $225\text{ }^{\circ}\text{C}$, o slėgis iki 3103 kPa (apie 31 atmosfera). Šios sąlygos palaikomos 388 valandas (išskyrus du periodus: vienas - 88 valandų ir antras - 94 valandų, kurių metu į reaktorių paduodamas švarus azotas). Po 2 valandų pereinamojo periodo, eina 90 valandų periodas, kai į reaktorių paduodamas $\text{CO} : \text{H}_2 : \text{N}_2$ mišinys (1:3:4). Po to eina 53 valandų periodas, kurio metu procesas vyksta nestabiliai, nes sunku kontroliuoti temperatūrą. Šio periodo metu stebimas nedidelis temperatūros pakilimas, po kurio eina trumpas mažo aktyvumo katalizatoriaus periodas, bet po to jis greitai padidėja. Aukštos temperatūros periodo metu susidarančiame produkte padidėja lengvųjų angliavandenilių kiekis, kurie praskiedžia jungiantį skystį, ir dėl to suardoma suspensija. Tai rodo, kaip svarbu išlaikyti pastovias jungiančio skysčio charakteristikas, sumaišymo energijas ir t.t. Šis atvejis taip pat rodo vykstančio proceso sudėtingumą. Po to eina 160 valandų periodas, kurio metu $\text{CO} : \text{H}_2 : \text{N}_2$ santykis pradinėje medžiagoje yra 1:1:2. Po 7 valandų tarpinio periodo eina 115 valandų periodas, kurio metu paduodama pradinė medžiaga $\text{CO} : \text{H}_2 : \text{N}_2 = 1:2:3$. Po 9 valandų tarpinio periodo, eina 157 valandas besitęsiantis periodas, kurio metu $\text{CO} : \text{H}_2 : \text{N}_2$ santykis pradinėje medžiagoje yra 2:3:5. Ir pagaliau po 5 valandų pereinamojo periodo eina 94 valandas trunkantis periodas, kurio metu $\text{CO} : \text{H}_2 : \text{N}_2$ santykis pradinėje medžiagoje yra 2:5:7. Nuo paleidimo iki sustabdymo procesas trunka iš viso 1080 valandų.

Fig. 3 duotas CO konversijos laipsnio priklausomybės nuo darbo laiko grafikas. Šis grafikas rodo proceso stabilumą. Iš jo taip pat matyti, kad dezaktyvacijos greitis yra mažas. Proceso metu susidaręs produktas nepertraukiamai šalinamas iš įrenginio, ir todėl suspensijos tūris reaktoriuje išlieka pastovus. Fig. 4 duota gazolio ir

sunkesnio skysto produkto dujinė chromatograma. Šį produktą iš esmės sudaro normalūs angliavandeniliai, turintys tipišką Šulco-Flori pasiskirstymą. Tai rodo, kad katalizatorius greitina Fišerio-Tropšo reakciją.

Šis pavyzdys pailiustruoja, kad šio išradimo katalizatorius aktyvuoja Fišerio-Tropšo procesą. Be to, iš šio pavyzdžio seka, kad siūlomas katalizatorius gali būti panaudotas tiek šlaminuose reaktoriuose, tiek ir nejudančio sluoksnio reaktoriuose, ką pailiustravo aukščiau duoti pavyzdžiai.

43-57 pavyzdžiai

Katalizatoriai, kuriuose yra kobalto, renio ir šarminio metalo

Norint pademonstruoti šio išradimo katalizatorių su pridėtu šarminiu metalu pranašumą, buvo gaminami 43-55 pavyzdžiuose aprašomi katalizatoriai.

43-51 pavyzdžiuose katalizatoriai gaminami ant aliuminio oksido Harshaw 4100P iš 100-270 akučių frakcijos (po išsijojimo). 52-57 pavyzdžiuose katalizatoriai gaminami ant gama-modifikacijos aliuminio oksido Ketjen CK 300 iš 20-40 akučių frakcijos (po išsijojimo). Ir viename ir kitame pavyzdyje nešiklis prieš naudojimą kaitinamas per naktį 500 °C temperatūroje. Katalizatoriai gaminami sausu būdu pagal 1 pavyzdyje aprašytą metodiką. Medžiagų, naudojamų katalizatoriaus paruošimui, kiekiai pateikti 9 lentelėje. Paruošti katalizatoriai džiovinami 6-24 valandas ore, esant krosnies temperatūrai 120 °C. Išdžiovinti katalizatoriai kaitinami ore, didinant temperatūrą 1 °C/min. greičiu iki 300 °C ir po to laikomi toje temperatūroje 2-16 valandų. Gautų katalizatorių sudėtis pateikta 9 lentelėje.

Bandymų su gautais katalizatoriais rezultatai pateikti 10 lentelėje. Iš šių rezultatų daroma išvada, kad šarminio metalo priedai padidina gaunamo produkto vidutinį molekulinį svorį. Tai rodo Šulco-Flori koeficiento padidėjimas. Fig. 5 parodyta, kad padidėjus šarminio metalo koncentracijai, padidėja α . Tačiau fig. 6 parodyta, kad padidėjus šarminio metalo koncentracijai, mažėja katalizatoriaus aktyvumas. Taigi kiekvienu atskiru atveju egzistuoja tokia optimali šarminio metalo koncentracija, kuriai esant gaunamas geriausias vidutinio molekulinio svorio ir katalitinio aktyvumo derinys. Be to, šarminio metalo efektyvumas priklauso nuo jo savybių. Pavyzdžiui, kalis yra efektyvesnis už litį.

Pvz. Al_2O_3 Šarmi- Medžiagos svoris sudrėkinimo Gauta katalizatoriaus
sudėtis,

Nr.	svoris	nis me- talas	tirpale, g				sv. %			
			(a)	(b)	(c)	(d)	Co	Re	REO	šarm.met.
43	300,0	-	1039,65	17,21	13,99	-	40	2,0	1,0	0,0
44	75,0	K	260,46	4,31	3,50	0,34	40	2,0	1,0	0,1
45	75,0	K	256,36	4,25	-	0,67	40	2,0	-	0,2
46	175,0	K	609,03	10,08	8,20	1,59	40	2,0	1,0	0,2
47	100,0	K	349,50	5,79	4,70	1,83	40	2,0	1,0	0,4
48	100,0	K	354,03	5,86	4,76	4,64	40	2,0	1,0	1,0
49	60,0	Na	205,49	3,40	-	0,93	40	2,0	-	0,24
50	60,0	Cs	209,55	1,47	-	2,12	40	2,0	-	1,36
51	65,0	Rb	225,38	4,23	-	1,71	40	2,0	-	0,87
52	20,0	-	13,78	0,38	0,62	-	12	1,0	1,0	-
53	20,0	K	13,80	0,38	0,62	0,06	12	1,0	1,0	0,1
54	20,0	Li	13,64	0,38	-	0,11	12	1,0	-	0,05
55	20,0	Li	13,80	0,38	0,62	0,12	12	1,0	1,0	0,05
56	20,0	Cs	13,67	0,38	-	0,10	12	1,0	-	0,3
57	20,0	Cs	13,83	0,38	0,62	0,10	12	1,0	1,0	0,3

(a) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

(b) 82,5 % HReO_4 tirpalas (išskyrus 50 pavyzdį, kuriame naudojamas 72,9 % tirpalas)

(c) retųjų žemės metalų nitratai (1 pavyzdys)

(d) LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , RbNO_3 arba CsNO_3 .

10 lentelė

Pvz. Nr.	Šarminis metalas		CO konversijos	CH_4 selektyvu-	Produkto alfa*
	Metalas	Konc.sv%	laipsnis	mas	
1	2	3	4	5	6
43	-	-	52,5**	14,2**	0,75**
44	K	0,1	52	8,6	0,86
			50	11,1	0,79
45	K	0,2	43	9,3	0,83
46	K	0,2	51	9,5	0,84
			44	11,6	0,84
			41	9,4	0,81
47	K	0,4	30	7,3	0,87
			35	7,8	0,85
48	K	1,0	12	7,0	0,88
			9	7,9	0,85
			6	6,2	0,87

10 lentelė (tęsinys)

1	2	3	4	5	6
49	Na	0,24	21	8,3	0,82
50	Cs	1,36	14	8,5	0,86
51	Rb	0,87	11	7,3	0,86
52	-	-	31,7***	10,9***	0,77***
53	K	0,1	19	7,6	0,78
			22	9,8	0,84
54	Li	0,05	31	11,7	0,78
55	Li	0,05	27	12,0	0,78
56	Cs	0,3	21	11,1	0,83
57	Cs	0,3	21	10,3	0,84

* Paskaičiuotas pagal (Wp/n) priklausomybę, kur n yra anglies atomų skaičius, o Wp - produkto, turinčio n anglies atomų svoris, pavaizduojamas kaip tiesės nuolydis.

** 21 bandymo vidutinė reikšmė.

*** 6 bandymų vidutinė reikšmė.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Sintez-dujų pavertimo angliavandeniliais katalizatorius, besiskiriantis tuo, kas jo sudėtyje yra katalitiškai aktyvūs kobalto kiekiai ir santykinai mažesni renio kiekiai, nusodinti ant aliuminio oksido pagrindo.

2. Katalizatorius pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad kobaltas jame sudaro 5-60, geriau 10-40 svorio % katalizatoriaus svorio.

3. Katalizatorius pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad kad renis jame sudaro 0,5-50, geriau 1-30 svorio % kobalto svorio.

4. Katalizatorius pagal bet kurį iš 1-3 punktų, besiskiriantis tuo, kad jame yra efektyvus šarminio metalo, kaip promotoriaus, kiekis.

5. Katalizatorius pagal 4 punktą, besiskiriantis tuo, kad jame šarminio metalo yra mažiau negu kobalto, ir geriau, kai jis sudaro 0,5-5 atominius % kobalto.

6. Katalizatorius pagal 4 arba 5 punktą, besiskiriantis tuo, kad šarminis metalas katalizatoriaus sudėtyje yra druskos pavidalo, pasirinktas iš nitratų, chloridų, karbonatų ir hidroksidų grupės.

7. Katalizatorius pagal bet kurį iš 1-6 punktų, besiskiriantis tuo, kad nešiklio paviršius yra ne mažesnis kaip 100 arba 150 m²/g ir porų dydis yra ne mažesnis kaip 0,3 cm³/g.

8. Katalizatorius pagal bet kurį iš 1-7 punktų, besiskiriantis tuo, kad jo sudėtyje yra efektyvus kiekis metalo oksido, kaip promotoriaus, pasirinkto iš Periodinės elementų sistemos IIIB, IVB arba VB grupių, apimant lantanidus ir aktinidus, MgO arba MnO, arba jų mišinius.

9. Katalizatorius pagal 8 punktą, besiskiriantis tuo, kad jame metalo oksido promotorius sudaro 0,1-5 svorio % katalizatoriaus svorio.

10. Katalizatorius pagal bet kurį iš 1-9 punktų, besiskiriantis tuo, kad jo sudėtyje yra kobalto, renio ir šarminio metalo, kaip promotoriaus, nusodintų ant aliuminio oksido pagrindo, kuriame katalitiškai aktyvus kobalto kiekis sudaro iki 60 svorio % katalizatoriaus svorio, o renis sudaro 0,5-50 svorio % kobalto svorio, ir šarminis metalas - iki 5 atominių % kobalto.

11. Katalizatorius pagal 10 punktą, besiskiriantis tuo, kad jame yra efektyvus kiekis promotoriaus iš Periodinės elementų sistemos IIIB, IVB arba VB grupių oksidų grupės, įskaitant lantanidus, aktinidus, MgO, MnO ir jų mišinius.

12. Katalizatorius pagal bet kurį iš 1-11 punktų, besiskiriantis tuo, kad nešikliu naudojamas gama-aliuminio oksidas.

13. Katalizatorius pagal bet kurį iš 1-12 punktų, besiskiriantis tuo, kad sieros kiekis aliuminio oksido nešiklyje sudaro mažiau už 100 m.d.

14. Angliavandenilių gavimo iš sintez-dujų būdas, besiskiriantis tuo, kad sintez-dujas praleidžia virš katalizatoriaus pagal bet kurį iš 1-13 punktų.

15. Būdas pagal 14 punktą, besiskiriantis tuo, kad sintez-dujos, apimančios vandenilį ir anglies oksidą, kontaktuoja su kobalto ir renio, nusodintų ant aliuminio oksido pagrindo, katalizatoriumi, kuriame renio yra santykinai mažiau negu kobalto, o procesą vykdo 150-300°C temperatūroje ir 1-100 atmosferų slėgyje, esant valandiniam tūriniam sintez-dujų padavimo greičiui 100-20000 cm³/g katalizatoriaus per valandą.

16. Būdas pagal 14 punktą, besiskiriantis tuo, kad katalizatoriuje be to yra efektyvus šarminio metalo, kaip promotoriaus, kiekis, sudarantis 0,5-5 atominius % kobalto kiekio.

17. Būdas pagal bet kurį iš 14-16 punktų, besiskiriantis tuo, kad katalizatoriuje be to yra efektyvus kiekis metalo oksido promotoriaus iš Periodinės elementų sistemos IIIB, IVB arba VB grupių, įskaitant lantanidus ir aktinidus, MgO ir MnO arba jų mišinius.

18. Būdas pagal bet kurį iš 14-17 punktų, besiskiriantis tuo, kad procesą vykdo 190-280 °C temperatūroje.

19. Būdas pagal bet kurį iš 14-18 punktų, besiskiriantis tuo, kad procesą vykdo 1-40 atmosferų slėgyje.

20. Būdas pagal bet kurį iš 14-19 punktų, besiskiriantis tuo, kad valandinis tūrinis dujų greitis yra 100-10000 cm³/g katalizatoriaus per valandą.

21. Būdas pagal bet kurį iš 14-20 punktų, besiskiriantis tuo, kad iki kontakto su katalizatoriumi pradines sintez-dujas pakaitina.

22. Būdas pagal bet kurį iš 14-21 punktų, besiskiriantis tuo, kad procesą vykdo nejudamo sluoksnio reaktoriuje arba suspensiniame reaktoriuje.

23. Būdas pagal bet kurį iš 14-22 punktų, besiskiriantis tuo, kad molinis vandenilio ir anglies oksido santykis yra 1:1 - 3:1, geriau 1,5:1 - 2,5:1, ribose.

24. Būdas pagal bet kurį iš 14-23 punktų, besiskiriantis tuo, kad po kontaktavimo stadijos sumažina temperatūrą ir dujinį produktą paverčia skysčiu.

Fig. 1.

Renio įtaka CO konversijos laipsniui

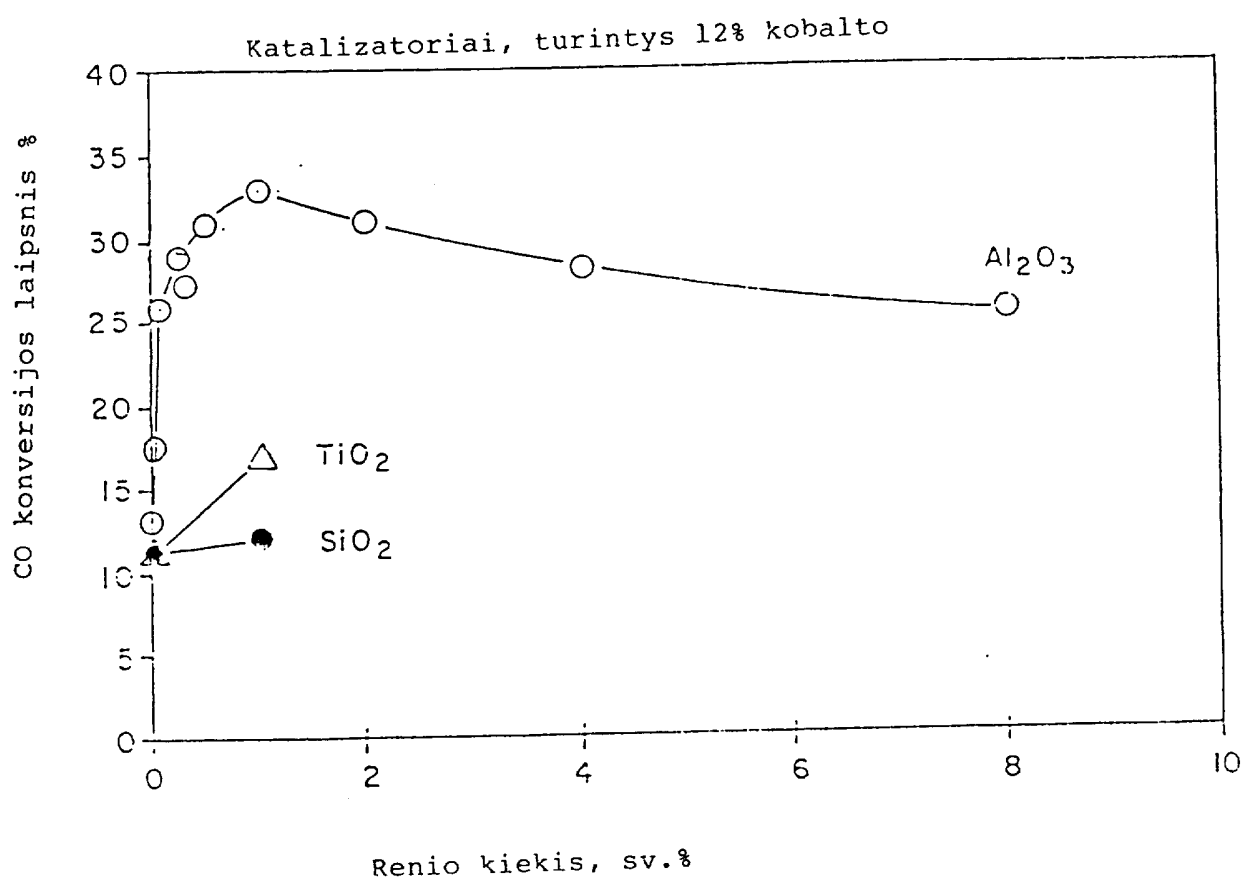


Fig. 2. Renio priedų kobalto katalizatoriuje ant aliuminio oksido įtaka CO konversijos laipsniui

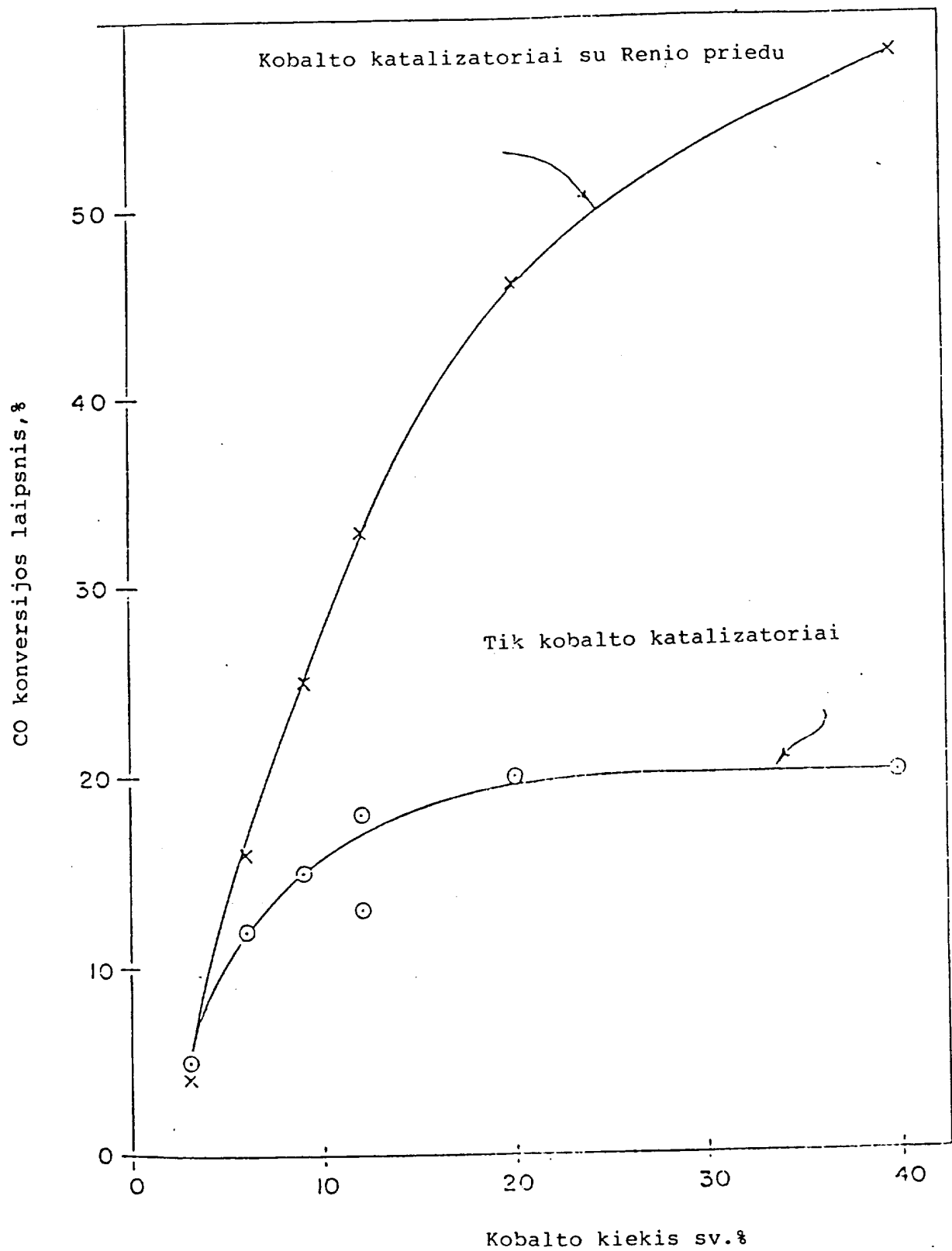


Fig.3

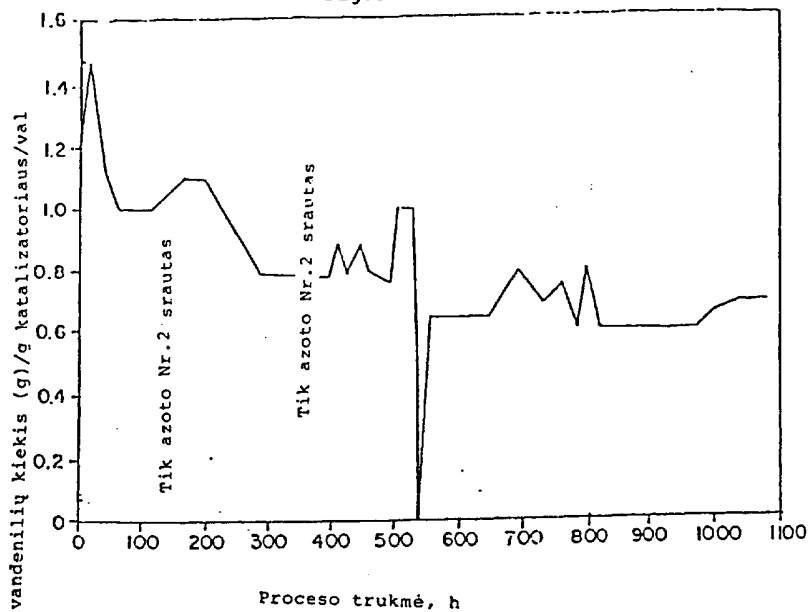


Fig.4

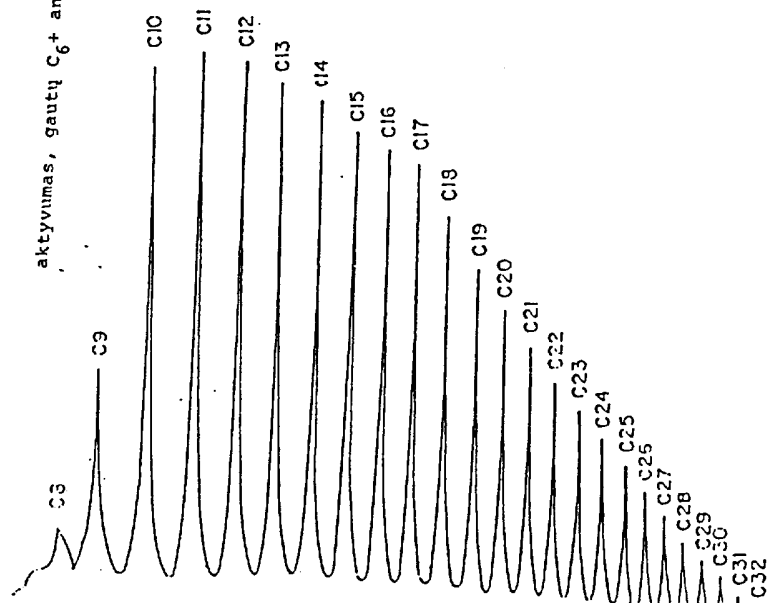


Fig.5

Koeficiento L priklausomybė nuo K/Co

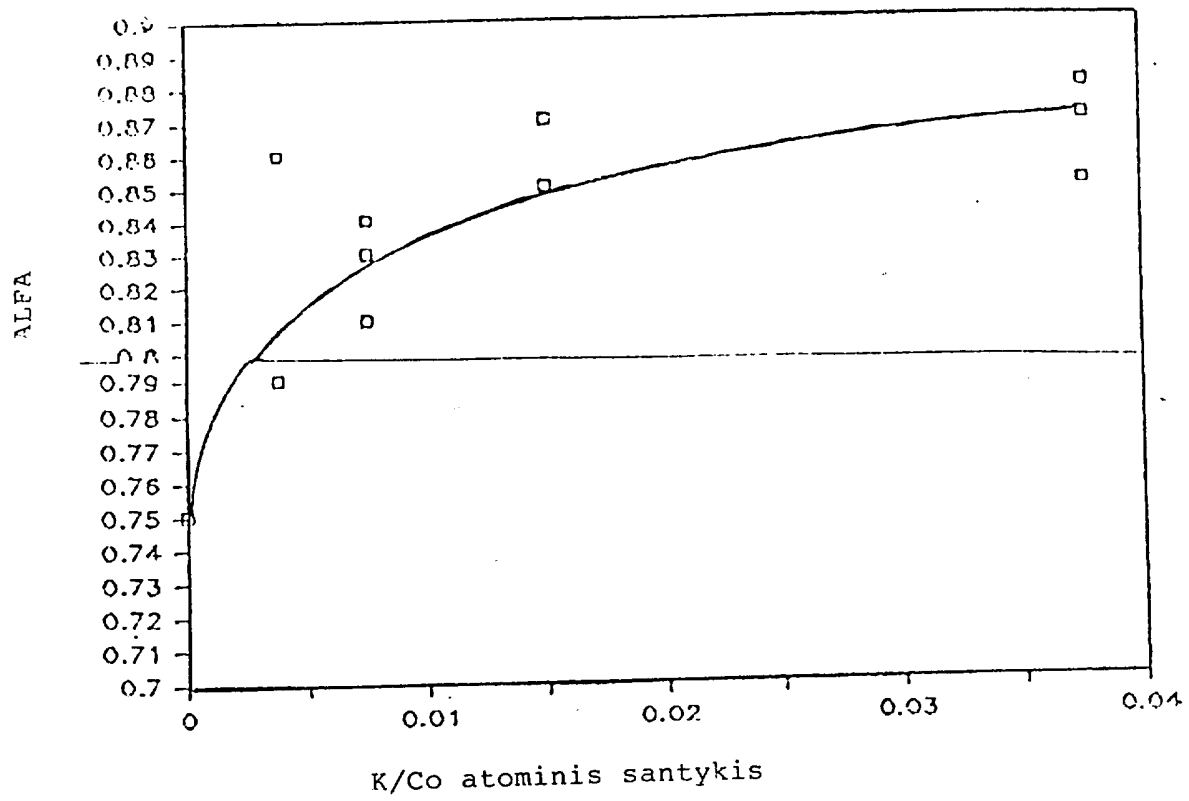


Fig.6

CO (%)konversijos laipsnio priklausomybė nuo K/Co

