



GRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

211352
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 21 07 76

(21) [PV 4836-76]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 24 11 75
(634992) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 30 06 80

(45) Vydáno 15 07 84

(51) Int. Cl.³

B 01 J 21/12

B 01 J 23/18

C 07 C 29/00

(72)

Autor vynálezu

BUTTER STEPHEN ALLAN, CHERRY HILL, NEW JERSEY (Sp. st. a.)

(73)

Majitel patentu

MOBIL OIL CORPORATION, NEW YORK (Sp. st. a.)

(54) Katalytická směs

1

Vynález se týká katalytické směsi obsahující antimon.

Katalytická směs má význačnou schopnost přeměňovat příslušné vsázky na produkty, které obsahují zvýšené množství p-xyleny, v některých případech s koprodukcí význačných množství ethyleny a/nebo propylenu, což jsou všechno látky žádané jako suroviny pro chemický průmysl.

Předmětem vynálezu je katalytická směs pro konverzi organických sloučenin, zejména alkoholů, etherů, toluenu, olefinů, parafinů a naftenů, jejíž podstata spočívá v tom, že obsahuje krystalický hlinitokřemičitano-vý zeolit s poměrem kysličníku křemičitého ke kysličníku hlinitému 12 až 3000, s ome-zovacím indexem 1 až 12 a s krystalickou hustotou v suché vodíkové formě alespoň 1600 kg/m³, a od 1 do 50 hmot. % antimonu, vyjádřeného jako kysličník antimonitý Sb₂O₃.

Tento katalyzátor výhodně obsahuje 15 až 35 hmot. % antimonu, vyjádřeného jako Sb₂O₃, a antimon může být přítomen ve směsi jako Sb₂O₃.

Může být ovšem přítomen ve směsi ve formě Sb₂O₄ nebo Sb₂O₅ nebo v elementární formě nebo ve směsích předcházejících látek.

Výhodně je nejvýše 25 % kationtových poloh zeolitu obsazeno alkalickým kovem a

2

výhodně je alespoň 75 % kationtových poloh zeolitu obsazeno vodíkem. Zeolit může ovšem obsahovat kationty těžkých kovů.

Zeolit je výhodně ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-35 nebo ZSM-38 a jeho směs s antimonem může být obohacena pojivem, jehož množství je v rozmezí od 1 % společné hmotnosti zeolitu a antimonu do takového množství, že alespoň polovina hmotnosti směsi je zeolit.

Katalytická směs se může vyrobit ze směsi zeolitu se sloučeninou antimonu a kalcinováním této směsi při teplotě 200 až 600 °C. Jestliže se však kalcinace provádí v redukční atmosféře, měla by být maximální teplota 550 °C.

Vytváření směsi může být fyzikální směšování příslušně jemných pevných látek nebo to může být impregnace zeolitu sloučeninou antimonu v kapalně nebo plynné fázi. Vhodnou sloučeninou antimonu je kysličník, hydrid, halogenid alkylstibinu nebo arylstibinu, oxid stibinu, halogenovaný derivát stibinu, organická nebo anorganická kyselina s aniontem obsahujícím antimon, ether obsahující antimon, ester nebo alkoholát nebo sůl antimonu.

Výhodnou sloučeninou je antimontrimethoxid, který se výhodně upraví v zeolitu varem antimontrimethoxidu se zeolitem pod

zpětným chladičem v jednojaderném aromatickém prostředí. Výhodné suché mísení zahrnuje mísení jemného zeolitu a Sb_2O_3 a pak kalcinování směsi nejdříve v dusíku, pak na vzduchu.

Postup přeměny organické vsázky na produkty, které obsahují p-xyleny, zahrnuje uvedení vsázky do styku s katalytickou směsí, jak bylo dříve uvedeno, při teplotě v rozmezí 250 až 800 °C, tlaku v rozmezí od atmosférického tlaku do přetlaku $70 \cdot 10^5$ Pa a hmotnostní hodinové prostorové rychlosti v rozmezí 0,1 až 2 000.

V prvním provedení vsázka obsahuje jednosytný alkohol, jenž má až 4 uhlíkové atomy, a/nebo ether odvozený od tohoto alkoholu a uvedení do styku se provádí při teplotě 300 až 550 °C a tlaku $0,2 \cdot 10^5$ Pa až $30 \cdot 10^5$ Pa a hmotnostní hodinové prostorové rychlosti 0,5 až 50. Výhodná vsázka obsahuje methanol a/nebo dimethylether.

Katalyzátory, jak bylo výše uvedeno, mají mimořádné vlastnosti, zejména při konverzi příslušných výchozích látek na směsi produktů, které obsahují p-xylen v množství větším než rovnovážném. V některých případech, zejména když je výchozí látkou nižší alkohol a/nebo ether, získává se přidavně velmi užitečné množství ethylenu a propylenu. Tyto katalyzátory působí významně při disproportionaci a methylaci toluenu a při konverzi různých C_3 až C_{10} olefinických a parafinických výchozích látek.

Když vsázka obsahuje toluen, pak toluen může být disproportionován při teplotě 400 až 750 °C a hmotnostní hodinové prostorové rychlosti 1 až 20. Když vsázka dále obsahuje methylační činidlo (vhodně přitomné v molárnímu poměru methylačního činidla k toluenu 0,05 až 5), postup methylace toluenu se provádí při teplotě 250 až 750 °C a hmotnostní hodinové prostorové rychlosti 5 až 1 500. Methylační činidlo je vhodně methylchlorid nebo methylbromid, dimethylether, methylkarbonát, methanol, lehký olefin nebo dimethylsulfid. Když je methylačním činidlem methanol, pak je molární poměr methanol/toluen výhodně 0,1 až 2 a teplota 400 až 600 °C.

Když vsázka obsahuje jeden nebo více olefinů s 3 až 10 uhlíkovými atomy (kteréžto olefiny mohou být cyklické, alkylsubstituované olefiny nebo dieny), je výhodné, aby alespoň 50 objemových % vsázky byly tyto olefiny, jak často bývá u rafinačních nebo produktových proudů chemických závodů.

V jiném případě může být vsázka získána dehydrogenací C_3 až C_{10} parafinické výchozí látky. Zpracování olefinické vsázky se nejlépe provádí při teplotě 300 až 700 °C a prostorové rychlosti 1 až 1000.

Výhodnými složkami jsou propylen, isobutylene nebo 1-buten.

Katalyzátor však může přímo přeměňovat vsázku obsahující jeden nebo více parafinů s 3 až 10 uhlíkovými atomy buď s přímým,

nebo s rozvětveným řetězcem. Těmito parafiny mohou být nafteny, jako je cyklopentan, a/nebo jejich 1 až 5 uhlíkové alkylsubstituované deriváty. Ty se výhodně přeměňují při teplotách 400 až 700 °C a hmotnostní hodinové prostorové rychlosti 0,1 až 100.

Ať se katalyzátor použije při jakémkoliv postupu, může se periodicky regenerovat kalcinací v atmosféře obsahující kyslík, při teplotě 400 až 600 °C.

Zde popsané zeolitové katalyzátory jsou členy nové skupiny zeolitů s některými neobvyklými vlastnostmi. Tyto katalyzátory způsobují hluboké přeměny alifatických uhlovodíků na aromatické uhlovodíky při komerčně žádoucích výtěžcích a jsou obvykle vysoce účinné při konverzních reakcích obsahujících aromatické uhlovodíky. Ačkoliv mají neobvykle nízké obsahy kysličníku hlinitého, to jest vysoké poměry kysličníku křemičitého ke kysličníku hlinitému, jsou velmi aktivní, i když poměr kysličníku křemičitého ke kysličníku hlinitému je větší než 30. Aktivita je překvapující, protože katalytická aktivita je obecně přisuzována mřížce hliníkových atomů a kationtů sdružených s těmito hliníkovými atomy.

Tyto katalyzátory si zachovávají svou krystalinitu po dlouhou dobu, navzdory přítomnosti páry při vysoké teplotě, která způsobuje nevratné zhroucení mřížky jiných zeolitů, například X a A typu. Dále uhlíkaté usazeniny, když se vytvoří, mohou být odstraněny vypálením při vyšších než obvyklých teplotách, čímž se obnoví aktivita. V mnoha prostředích vykazují zeolity této třídy velmi nízké vytváření koksu, což umožňuje velmi dlouhý provoz mezi dvěma vypalovacími regeneracemi.

Důležitým rysem krystalické struktury této třídy zeolitů je, že způsobují omezený přístup do intrakrystalického volného prostoru a výstup z tohoto prostoru následkem toho, že mají rozměr pórů větší než asi 0,5 nm a otvory pórů asi takového rozměru, jaky by vytvořily desetičlenné kruhy kyslíkových atomů. Je třeba ovšem vědět, že tyto kruhy jsou vytvořeny pravidelným uspořádáním tetraedrů vytvářejících aniontovou mřížku krystalického hliníkokřemičitanu, přičemž kyslíkové atomy samy o sobě jsou vázány na křemíkové nebo hliníkové atomy ve středech tetraedrů.

Typ katalyzátorů, jemuž se dává v tomto vynálezu přednost, má tyto společné vlastnosti: poměr kysličníku křemičitého ke kysličníku hlinitému alespoň 12 a strukturu vytvářející omezený přístup do krystalického volného prostoru.

Uvedený poměr kysličníku křemičitého ke kysličníku hlinitému může být stanoven konvenční analýzou. Tento poměr má představit tak přesně, jak je to jen možné, poměr v tuhé aniontové mřížce zeolitového krystalu a vylučovat hliník jako vazný prvek nebo v kationtové nebo jiné formě uvnitř kanálů.

Ačkoli jsou výhodné katalyzátory s poměrem kysličníku křemičitého ke kysličníku hlinitému alespoň 12, je výhodné používat katalyzátory s vyššími poměry, alespoň asi 30. Tyto katalyzátory po aktivaci získávají intrakrystalickou sorpční kapacitu pro normální hexan, která je větší než pro vodu, to znamená, že vykazují „hydrofobní“ vlastnosti. Tento hydrofobní charakter se pokládá za výhodný v tomto vynálezu.

Zeolity užívané v tomto vynálezu volně absorbují normální hexan a mají rozměr pórů větší než asi 0,5 nm. Dále struktura musí vytvářet omezený přístup větším molekulám. Někdy je možné usoudit ze známé krystalické struktury, zda takovýto omezený přístup existuje. Například jestliže jsou otvory pórů v krystalu tvořeny pouze osmičlennými kruhy kyslíkových atomů, je vyloučen přístup molekulám většího průřezu než normální hexan a zeolit není žádaného typu. Dává se přednost otvorům desetičlenných kruhů, ačkoli v některých případech přílišné svrašťení nebo blokáž pórů může způsobovat, že jsou tyto katalyzátory neúčinné.

Dvanáctičlenné kruhy nevytvářejí obvykle dostatečné omezení pro vytvoření výhodných konverzí, ačkoli existují zvrásněné struktury, jako je TMA offretit, který je známým účinným zeolitem. Mohou být vytvořeny struktury, které vlivem blokáže pórů nebo z jiného důvodu mohou být účinné.

Vhodnější než pokoušení se usoudit z krystalické struktury, zda katalyzátor má nebo nemá potřebný omezený přístup, může být provedení kontinuálního průtoku směsi stejných hmotností normálního hexanu a 3-methylpentanu přes malý vzorek, asi 1 gram nebo méně, katalyzátoru při atmosférickém tlaku podle následujícího postupu.

Vzorek katalyzátoru ve formě sbalků nebo výtlačku se rozdrtí na částice o velikosti hrubého písku a uloží do skleněné trubice. Před zkoušením se katalyzátor upraví proudem vzduchu při 538 °C po dobu alespoň 15 minut. Katalyzátor se pak propláchne heliem a teplota se nastaví mezi 288 °C až 510 °C, aby se získala celková konverze mezi 10 % až 60 %.

Směs uhlovodíků prochází při objemové hodinové prostorové rychlosti kapaliny o hodnotě 1 (to jest 1 objem kapalného uhlovodíku na objem katalyzátoru za hodinu) přes katalyzátor, s heliovým zředěním, aby se získal molární poměr helia k celkovému obsahu uhlovodíku 4 : 1. Po 20 minutách proudění se odebere vzorek výtoku a analyzuje, nejlépe plynovou chromatografií, aby se určila frakce, která se nezměnila, pro každý z obou uhlovodíků.

„Omezovací index“ neboli index sterické zábrany se vypočte následovně:

$$\text{Omezovací index} = \frac{\log_{10} (\text{zbývající frakce n-hexanu})}{\log_{10} (\text{zbývající frakce 3-methylpentanu})}$$

Omezovací index je přibližnou hodnotou poměru krakovacích rychlostních konstant pro dva uhlovodíky. Katalyzátory vhodné pro tento vynález mají omezovací index přibližně v rozmezí 1 až 12. Hodnoty omezovacího indexu (OI) pro některé typické katalyzátory jsou tyto:

Katalyzátory	OI
ZSM-5	8,3
ZSM-11	8,7
ZSM-12	2
ZSM-38	2
ZSM-35	4,5
TMA Offretit	3,7
Beta	0,6
ZSM-4	0,5
H-Zeolon	0,5
REY	0,4
Amorfní hlinitokřemičitan	0,6
Erionit	38

Je třeba si uvědomit, že výše uvedené typické hodnoty omezovacího indexu charakterizují vybrané zeolity, ale že jsou to souhrnné výsledky několika rozdílných hodnot použitých při jejich určení a výpočtu. Tak pro daný zeolit závisí na použité teplotě, ve výše uvedeném intervalu teplot 288 až 510 °C, s příslušnou konverzí mezi 10 % až 60 %,

omezovací index může kolísat v uvedeném přibližném intervalu 1 až 12.

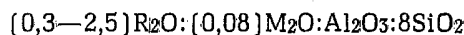
Rovněž ostatní proměnná, jako je velikost krystalů zeolitu přítomnost možných příměsí nečistot a vazných atomů bezprostředně spojených se zeolitem, může ovlivnit omezovací index.

V souhlase s tím je odborníkům zřejmé, že omezovací index, jak se v této přihlášce používá, poskytuje velmi užitečný prostředek pro charakterizaci zeolitů, o něž je zájem, i když jen přibližný, přičemž se bere v úvahu způsob jeho určení, s možností, v některých případech, uplatnění různých extrémů. Ve všech případech však při teplotách v uvedeném intervalu 288 až 510 °C bude mít omezovací index hodnotu pro jakýkoliv zde uvedený zeolit v přibližném rozmezí 1 až 12.

Skupina zde uvedených zeolitů je představena zeolity ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-35, ZSM-38 a jinými podobnými látkami.

US patent č. 3 702 886 popisuje a nárokuje ZSM-5; ZSM-11 je důkladněji popsán v US patentu č. 3 832 449.

ZSM-38 může být určen pomocí molárních poměrů oxidů a v bezvodém stavu následovně:

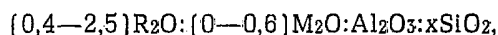


kde

R je organický dusík obsahující kation odvozený z 2-(hydroxyalkyl)trialkylamonné sloučeniny a

M je kation alkalického kovu, a vyznačuje se specifickou práškovou difrakcí pomocí X-paprsků.

Ve výhodně syntetizované formě má zeolit vzorec vyjádřený poměry oxidů a v bezvodém stavu následovný:



kde

R je organický dusík obsahující kation odvozený od 2-(hydroxyalkyl)trialkylamonné sloučeniny, v níž alkyl je methyl nebo ethyl nebo jejich kombinace,

M je alkalický kov, zejména sodík a

X je větší než 8 až asi 50.

Syntetický ZSM-38 má výslovně rozlišující krystalickou strukturu, jejíž difrakce X paprsky vykazuje dostatečné význačné čáry uvedené dále v tabulce I. Je zjištěno, že tato X-paprsková difrakce je podobná difrakci přírodního ferrieritu, s významnou výjimkou toho, že přírodní vykazuje při difrakci význačnou čáru při 1,133 nm.

Tabulka I

d(nm)	I/I ₀
0,98 ± 0,020	silná
0,91 ± 0,019	střední
0,80 ± 0,016	slabá
0,71 ± 0,014	střední
R+	široké
R+ + M+	0,2 — 1,0
OH ⁻ /SiO ₂	0,05 — 0,5
H ₂ O/OH ⁻	41 — 500
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	8,8 — 200

kde

R je organický dusík obsahující kation odvozený od 2-(hydroxyalkyl)trialkylamonné sloučeniny a

M je ion alkalického kovu, a udržování směsi až do vytvoření krystalů zeolitu. (Množství OH⁻ se počítá jen z anorganických zdrojů alkálií bez jakéhokoliv příspěvku organické zásady). Pak se krystaly oddělí od kapaliny a vyjmou.

Typické reakční podmínky sestávají ze zahřívání předcházející reakční směsi na teplotu asi od 90 °C asi do 400 °C po dobu asi 6 hodin až asi 100 dní. Výhodnější teplotní interval je asi od 150 °C asi do 400 °C, přičemž většina doby při teplotě v tomto roz-

0,67 ± 0,014	střední
0,60 ± 0,012	slabá
0,437 ± 0,009	slabá
0,423 ± 0,009	slabá
0,401 ± 0,008	velmi silná
0,381 ± 0,008	velmi silná
0,369 ± 0,007	střední
0,357 ± 0,007	velmi silná
0,351 ± 0,007	velmi silná
0,334 ± 0,007	střední
0,317 ± 0,006	silná
0,308 ± 0,006	střední
0,300 ± 0,006	slabá
0,292 ± 0,006	střední
0,273 ± 0,006	slabá
0,266 ± 0,005	slabá
0,260 ± 0,005	slabá
0,249 ± 0,005	slabá

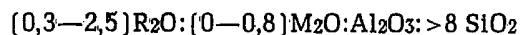
Další charakteristickou vlastností ZSM-38 je jeho sorpční kapacita, která zajišťuje, že zeolit má zvýšenou kapacitu pro 2-methylpentan (s ohledem na sorpci n-hexanu při poměru n-hexan/2-methylpentan) při srovnání s vodíkovou formou přírodního ferrieritu, což vyplývá z kalcinace amonné výměnné formy. Charakteristický sorpční poměr n-hexanu/2-methylpentanu pro ZSM-38 (po kalcinaci při 600 °C) je menší než 10, zatímco poměr pro přírodní ferrierit je v podstatě větší než 10, například 34 nebo vyšší.

Zeolit ZSM-38 se může výhodně připravovat pomocí roztoku obsahujícího zdroj kyslíčnicku alkalického kovu, výhodně kyslíčnicku sodného, organického, dusík obsahujícího oxidu, oxidu hliníku a oxidu křemíku a vody, přičemž roztok má složení, vyjádřeno v molárních poměrech kyslíčníků, spadající do následujícího rozmezí:

mezi je od 6 hodin asi do 80 dní.

Zrání částic gelu se provádí až do krystalické formy. Pevný produkt se oddělí od reakčního média, při ochlazení celku na teplotu místnosti, filtrací a promytím vodou. Krystalický produkt se pak vysuší, například při 110 °C po dobu 8 až 24 hodin.

ZSM-35 může být určen pomocí molárních poměrů kyslíčníků a v bezvodém stavu následovně:



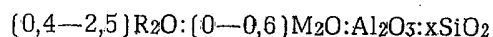
kde

R je organický dusík obsahující kation od-

vozený od ethylendiaminu nebo pyrrolidinu a

M je kation alkalického kovu, a je vyznačen specifickou difrakcí při práškové metodě paprsky X.

Vě výhodné syntetizované formě má zeolit vzorec v molárních poměrech oxidů a v bezvodém stavu následující



kde

R je organický dusík obsahující kation odvozený od ethylendiaminu nebo pyrrolidinu,

M je alkalický kov, zejména sodík, a

x je větší než 8 až asi 50.

Syntetický ZSM-35 zeolit má výslovně rozlišující krystalickou strukturu, která při difrakci vykazuje v podstatě význačné čáry uvedené dále v tabulce II. Je zjištěno, že tato X-paprsková difrakce (vzhledem k význačným čarám) je podobná přírodnímu ferrieritu s tou výjimkou, že přírodní ferrierit má význačnou čáru při 1,133 nm. Přesné zkoušení některých jednotlivých vzorků ZSM-35 může vykazovat velmi slabou čáru při 1,13 až 1,15 nm. Tato velmi slabá čára ovšem není význačnou čarou pro ZSM-35.

Tabulka II

d(nm)	I/I ₀
0,96 ±0,020	velmi silná
0,710 ±0,015	velmi silná
0,698 ±0,014	střední
0,664 ±0,014	střední
0,578 ±0,012	střední
0,568 ±0,012	slabá
0,497 ±0,010	slabá

R+	široké	výhodné
R+ + M+	0,2—1,0	0,3—0,9
OH ⁻ /SiO ₂	0,05—0,5	0,07—0,49
H ₂ O/OH ⁻	41—500	100—250
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	8,8—200	12—60

kde

R je organický dusík obsahující kation odvozený od pyrrolidinu nebo ethylendiaminu a

M je ion alkalického kovu, a tato směs se udržuje, dokud se nevytvoří krystaly zeolitu. (Množství OH se vypočítává jen z anorganických zdrojů alkálií bez jakéhokoli přispění organické zásady). Pak se krystaly oddělí od kapaliny a odstraní.

Typické reakční podmínky sestávají ze zahřívání předcházející reakční směsi na teplotu asi od 90 °C asi do 400 °C po dobu asi od 6 hodin do 100 dní. Výhodnější teplotní

0,458 ±0,009	slabá
0,399 ±0,008	silná
0,394 ±0,008	středně silná
0,385 ±0,008	střední
0,378 ±0,008	silná
0,374 ±0,008	slabá
0,366 ±0,007	střední
0,354 ±0,007	velmi silná
0,348 ±0,007	velmi silná
0,339 ±0,007	slabá
0,332 ±0,007	slabě střední
0,314 ±0,006	slabě střední
0,290 ±0,006	slabá
0,285 ±0,006	slabá
0,271 ±0,005	slabá
0,265 ±0,005	slabá
0,262 ±0,005	slabá
0,258 ±0,005	slabá
0,254 ±0,005	slabá
0,248 ±0,005	slabá

Další charakteristickou vlastností ZSM-35 je jeho sorpční kapacita, zajišťující, že tento zeolit má zvýšenou kapacitu pro 2-methylpentan (vzhledem k n-hexanové sorpci při poměru n-hexan/2methylpentan), když se porovná s vodíkovou formou přírodního ferrieritu z kalcinace amonné výměnné formy. Charakteristický sorpční poměr n-hexan/2-methylpentan pro ZSM-35 (po kalcinaci při 600 °C) je menší než 10, zatímco tento poměr pro přírodní ferrierit je podstatně větší než 10, například 34 nebo vyšší.

Zeolit ZSM-35 se může vhodně připravit z roztoku obsahujícího zdroje kyslíčníku alkalického kovu, kyslíčník hliníku, kyslíčník křemíku a vodu a majícího složení vyjádřené v molárních poměrech kyslíčníků spadajících do následujícího rozmezí:

interval asi je od 150 asi do 400 °C, přičemž množství doby v tomto intervalu je asi od 6 hodin do asi 80 dní.

Zrání gelových částic se provádí až do vytvoření krystalů. Pevný produkt se oddělí od reakčního média jako ochlazením celku na teplotu místnosti, filtrací a promytím vodou. Krystalický produkt se vysouší, např. při 110 °C, po dobu 8 až 24 hodin.

Tyto speciální popsání zeolity, když se připraví v přítomnosti organických kationtů, jsou katalyticky inaktivní, možná z toho důvodu, že intrakrystalický volný prostor je obsazen organickými kationty z matečného

roztoku. Mohou být aktivovány například zahřátím v inertní atmosféře při 538 °C po dobu 1 hodiny, načež následuje výměna iontů amonnými solemi, následována kalcinací při 538 °C na vzduchu.

Přítomnost organických kationtů v matečném roztoku nemusí být absolutně nezbytná pro tvorbu tohoto typu zeolitu; ovšem přítomnost těchto kationtů podporuje tvorbu tohoto speciálního typu zeolitu. Obvykleji se žádá aktivace tohoto typu katalyzátoru výměnou iontů amonnými solemi následovanou kalcinací na vzduchu při asi 538 °C po dobu 15 minut až 24 hodin.

Přírodní zeolity se mohou někdy převést na tento typ zeolitového katalyzátoru různými aktivačními postupy a jinými úpravami, jako je výměna iontů, paření, vyluhování hliníku a kalcinace v kombinacích.

Přírodní minerály, které se takto mohou upravovat, zahrnují ferrierit, brewsterit, stilbit, dichardit, epistilbit, heulandit, a klinoptilolit. Výhodné krystalické hlinitokřemičitany jsou ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-35 a ZSM-38, přičemž ZSM-5 je zvláště výhodný.

Katalyzátory tohoto vynálezu mohou být ve vodíkové formě nebo mohou být vyměněny ionty, popřípadě impregnovány, aby obsahovaly náplň amonných nebo kovových iontů. Je výhodné, aby katalyzátor byl po výměně iontů kalcinován. Kovové ionty, které mohou být přítomny, zahrnují jakékoliv kationty kovů skupiny I až VIII periodické tabulky. Ovšem v případě IA skupiny kovů, kdy obsah kationtů neměl být v žádném případě tak velký, aby ve skutečnosti inaktivoval katalyzátor.

Ve výhodném provedení tohoto vynálezu jsou katalyzátory vybrány tak, aby měly krystalickou mřížkovou hustotu v suché vodíkové formě nepřilíží pod asi 1,6 gramů na ku-

bický centimetr. Bylo zjištěno, že zeolity, které vyhovují všem těmto třem kritériím, se požaduje většinou, poněvadž jejich použití vede k maximalizaci produkce uhlovodíkových produktů vroucích v intervalu benzinových uhlovodíkových produktů.

Výhodnými katalyzátory tohoto vynálezu jsou katalyzátory, které mají omezovací index jak byl výše definován, v přibližném intervalu 1 až 12, poměr kysličníku křemičitého ke kysličníku hlinitému alespoň asi 12 a hustotu suchých krystalů ne menší než 1 600 kg/m³. Suchá hustota se pro známé struktury může vypočíst z počtu křemičkových a hliníkových atomů na 1 nm³, jak je uvedeno např. na straně 19 článku o struktuře zeolitů od W. M. Meira. Tento článek, jehož úplný obsah je zde začleněn ve formě odkazu, je uveden v „Proceedings of the Conference on Molecular Sieves, Londýn, duben 1967“, vydaných Společností chemického průmyslu, Londýn 1968. Když je krystalická struktura neznáma, mřížková hustota krystalů se může určit klasickými pyknometrickými metodami. Například se může určit ponořením suché vodíkové formy zeolitu do organického rozpouštědla, které není sorbováno krystalem.

Je možné, že neobvyklá udržovaná aktivita a stabilita této třídy zeolitů je spojena s jejich vysokou aniontovou mřížkovou hustotou krystalů, která je větší než asi 1 600 kg/m³. Tato vysoká hustota však musí být spojena s relativně malým množstvím volného prostoru uvnitř krystalu, což má za následek stabilnější struktury. Tento volný prostor je ovšem důležitý jako místo katalytické aktivity.

Mřížkové hustoty krystalů některých typických zeolitů jsou:

zeolit	volný objem m ³ /m ³	mřížková hustota kg/m ³
Ferrierit	0,28	1760
Mordenit	0,28	1700
ZSM-5, ZSM-11	0,29	1790
Dachiardit	0,32	1720
L	0,32	1610
Klinoptilolit	0,34	1710
Laumontit	0,34	1770
ZSM-4 (Omega)	0,38	1650
Heulandit	0,39	1690
P	0,41	1570
Offretit	0,40	1550
Levynit	0,40	1540
Erionit	0,35	1510
Gmelinit	0,44	1460
Chabazit	0,47	1450
A	0,5	1300
Y	0,48	1270

Když je zeolit připraven ve formě s alkalickým kovem, pak se vhodně převede na vodíkovou formu, obvykle s mezitvorbou amonné formy, jako výsledek výměny iontů amoniem a kalcinací amonné formy, čímž se získá vodíková forma. Navíc se k vodíkové formě mohou použít jiné formy zeolitu, v nichž se obsah alkalického kovu sníží na méně než 1,5 hmotnostního procenta.

Tak může být původní alkalický kov zeolitu nahrazen výměnou iontů jinými vhodnými ionty skupin IB až VIII periodické tabulky, například ionty niklu, zinku, vápníku nebo kovů vzácných zemin.

Katalyzátory tohoto vynálezu zahrnují směsi antimonu a krystalického hlinitokřemičitanu a jsou úplněji popsány výše. Antimon je přítomen jako Sb_2O_3 samotný nebo ve směsi s jinými kysličníky antimonu, jako je Sb_2O_4 nebo Sb_2O_5 , s kovovým antimonem nebo bez něho nebo s jinými sloučeninami antimonu.

Ve všech případech bez ohledu na vlastní stav oxidace antimonu se jeho obsah vzhledem k zeolitu počítá, jako kdyby byl přítomen ve formě Sb_2O_3 . Obvykle bude množství Sb_2O_3 ve směsném katalyzátoru mezi asi 6 až asi 40 hmotnostními procenty a výhodně mezi 10 až asi 35 hmotnostními procenty.

Katalyzátor tohoto vynálezu může být fyzikální směsí sloučeniny antimonu, výhodně oxidu antimonu, například Sb_2O_3 s práškem zeolitu; nebo prášku kovového antimonu; nebo produkt vytvořený impregnací zeolitového prášku nebo sbalků s jednou nebo více organickými nebo anorganickými sloučeninami antimonu; nebo produkt vytvořený jakýmkoli známým postupem přípravy katalyzátoru, který má za následek dokonale směs.

Deriváty antimonu, které se mohou použít, zahrnují: hydridy SbH_3 ; halogenidy MX_3 , MX_5 ($\text{M}=\text{Sb}$, $\text{X}=\text{F}$, Cl , Br , I); organické alkyl a arylstibiny a jejich oxidy R_3Sb , R_5Sb , R_xSbO (R je alkyl nebo aryl) halogenderiváty (RSbX_2 , R_2SbX , RSbX_4 , R_2SbX_3 , R_3SbX_2 , R_3SbX_2 , R_1SbX ; kyseliny H_3SbO_3 , HSbO_2 , HSb(OH)_6 ; organické kyseliny, jako RSbO(OH)_2 , $\text{R}_2\text{SbO} \cdot \text{OH}$, všechny s R a X definovanými, jak výše uvedeno. Také jsou zahrnuty organické estery, jako $\text{R}_2\text{SbOSbR}_2$; estery a alkoholáty, jako $\text{Sb(OCCH}_3)_3$, $\text{Sb(OC}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Sb(OCH}_3)_3$, $\text{Sb(OC}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Sb(OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Sb(OCH}_3)_3$; a soli antimonylu, jako (SbO)SO_4 , (SbO)NO_3 , $\text{K(SbO)C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{NaSbO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Mohou se použít pojiva jako jsou jíl, kysličník křemičitý nebo se mohou použít jiné anorganické oxidy. Když se tyto použijí, celková směs katalyzátoru by měla výhodně obsahovat alespoň 50 hmotnostních procent krystalického hlinitokřemičitanového zeolitu. Když má směs katalyzátoru požadovanou fyzikální formu, může se vysušit a pak kalcinovat při teplotě asi 200 až asi 600 °C, výhodně v oxidační atmosféře, jako je vzduch.

V některých případech kalcinace v redukční atmosféře může být výhodná, přičemž by v tomto případě kalcinační teplota neměla překročit asi 550 °C.

Alkoholy použité jako výchozí látka podle tohoto vynálezu se mohou vyrobit ze syntetického plynu, to jest ze směsi CO a H_2 , z uhlí nebo se mohou vyrobit fermentací nebo z přebytečných ropných frakcí. Vyrobené aromatické uhlovodíky se mohou použít do směsi s benzinem nebo se mohou oddělit a použít jako petrochemikálie nebo jako rozpouštědla. Tak z jednoho hlediska vynález vytváří nový prostředek pro výrobu uhlovodíkových petrochemikálií a paliv.

Jakákoliv směs obsahující v podstatě jednu nebo více sloučenin s empirickým vzorcem $[(\text{CH}_2)_n(\text{CH}_2)_m]_m\text{H}_2\text{O}$, kde $n = 1$ až 4 a $m = 0$ až 4, se může použít jako výchozí dávka pro postup tohoto vynálezu. Tak se může použít methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sek. butanol a isobutanol, buď samotný nebo ve směsi s těmito alkoholy nebo s jinými. Podobně se mohou použít směsné estery odvozené od těchto alkoholů, jako je methylethylether.

Katalyzátor může být ve formě pevného lože, pevného fluidního lože nebo ve formě pohyblivého lože a proud produktu z této konverze alkoholů obsahuje páru a uhlovodíkovou směs zejména bohatou na lehké olefiny, ethylen a propylen a aromatické uhlovodíky.

Obvykle větší část olefinů, počítáno na molární bázi, je ethylen plus propylen a větší část z těchto dvou olefinů je ethylen. Převažující aromatické uhlovodíky jsou monocyklické uhlovodíky, jako je benzen, toluen a xylen. Tak je většina těchto uhlovodíků hodnotnými petrochemikáliemi. Pára a uhlovodíky se od sebe oddělí dobře známým způsobem.

Jednotlivé podíly olefinů a aromatických uhlovodíků, které se vytvoří, se mohou měnit v závislosti na změně podílu kysličníku antimonu vůči krystalickému hlinitokřemičitanu, přičemž vyšší obsahy kysličníku antimonu podporují tvorbu olefinů. Podíly se také mohou měnit výběrem reakčních podmínek v mezích výše uvedených, přičemž olefiny jsou podporovány nižšími teplotami a obecně méně drastickými konverzními podmínkami. Tak je rysem tohoto provedení, že směs produktu se může snadno měnit, aby vyhovovala změně požadavku.

Katalyzátor deaktivovaný koksem usazeným během postupu se může reaktivovat kalcinací na vzduchu, například při 500 °C po dobu 20 hodin. Provoz za přítomnosti přidaného vodíku může někdy zpomalit stárnutí.

Uhlovodíková konverze podle vynálezu dává xyleny, ve kterých je podíl para-xylenového isomeru v podstatněm přebytku jeho normální rovnovážné koncentrace a výhodně v přebytku 50 hmotnostních procent xy-

lenového produktu. Reakční produkt obsahující převážně para-xylene nebo směs para-xylenu a orto-xylenu, společně s poměrně malými podíly meta-xylenu, se může oddělit jakýmkoliv vhodným prostředkem jako je průchod této směsi vodním kondenzorem a pak průchod organické fáze kolonou, v níž se provede chromatografické oddělení xlenových isomerů.

Propylen, buteny, penteny, hexeny, dieny, jako je butadien, pentadieny, cykloolefiny, jako je cyklopenten a cyklohexen, alkylsubstituované cykloolefiny, jako je ethylcyklopenten, cyklopentadien a cyklohexadien, mohou být účinně převedeny na převážně para-xylene za použití popsaného katalyzátoru obsahujícího směs speciálně krystalického hlinitokřemičitanového zeolitu a kysličníku antimonu.

Konverze využívající takovýchto výchozích látek se provádí při teplotě v přibližném intervalu 300 až 700 °C, tlaku mezi atmosférickým a 103 · 10⁵ Pa za hmotnostní prostorové rychlosti mezi 1 a 1000.

Jako zdroj olefinického reakčního činidla se mohou použít buď čisté proudy C₃-C₁₀ olefinů, nebo rafinérské nebo chemické proudy bohaté na tyto látky, to jest s obvykle větším obsahem než 50 %.

Také se uvažuje použít dvojité katalyzátorové lože při použití parafinických a/nebo ropných výchozích látek.

V tomto provedení se dávka C₃ až C₁₀ parafinů vede na první katalyzátorové lože obsahující katalyzátor vhodný pro provedení konverze parafinové vsázky na olefiny. Katalyzátor použitý v tomto loži je krystalický hlinitokřemičitý zeolit zde popsaného typu, který není smíšen s kysličníkem antimonu např. HZSM-5; HZSM-11; HZSM-12; HZSM-38 nebo HZSM-35. Tyto zeolity mohou být kombinovány s malým množstvím fosforu, jak je popsáno v DT-AS 2542230, nebo může projít před pařením pro změnu jejich katalytic-

kých vlastností. Podmínky v tomto loži zahrnují teplotu v přibližném rozmezí 400 °C až 750 °C, tlak mezi atmosférickým a 10,3 MPa a hmotnostní hodinovou prostorovou rychlost 0,5 až 5000.

Zde popsaná konverze se může provádět jako přetržitý, polokontinuální nebo kontinuální provoz využívající pevného nebo pohyblivého lože katalyzátoru. Katalyzátor se po použití vede do regenerační zóny, kde se koks spálí z katalyzátoru v atmosféře, obsahující kyslík, například na vzduchu, při zvýšené teplotě, po čemž se regenerovaný katalyzátor recykluje do konverzní zóny pro další styk se vsázkou.

Následující příklady slouží k zobrazení postupu vynálezu bez jeho omezení.

Příklad 1

Katalyzátor byl připraven smísením jednoho dílu Sb₂O₃ s 2,3 díly HZSM-5. Výsledná směs byla peletizována a prosáta na sítech o jmenovité velikosti ok 2,38 nm/1,19 mm. Takto získané částice byly kondicionovány v dusíku (rychlost proudění 5 cm³/min.) po dobu 3 hodin při 525 °C a pak kalcinovány na vzduchu po dobu 0,5 hodiny při 525 °C. Katalyzátor obsahoval 30 hmotnostních % Sb₂O₃ v kombinaci s HZSM-5.

Příklad 2

Katalyzátor popsaný v příkladu 1 byl použit pro disproportionaci toluenu průchodem přes 1 gram katalyzátoru při teplotě 550 °C, při hmotnostní hodinové prostorové rychlosti (WHSV) 1. Katalyzátor byl kalcinován na vzduchu po dobu 20 hodin při 500 stupních Celsia po asi 6 hodinách provozu. Podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

Tabulka I

hodiny provozu	konverze toluenu mol %	selektivita mol %		% para-xylenu z xlenového produktu
		benzen	xyleny	
6,7	6,8	3,9	2,9	91,9
8,0	8,9	4,8	4,1	80,7
9,2	14,0	7,6	6,4	72,0
10,7	17,5	9,5	8,0	62,3
12,2	16,4	8,8	7,6	58,0
14,1	12,2	6,4	5,8	56,5
15,5	8,8	4,7	4,1	58,5

Kalcinováno po dobu 64 hodin na vzduchu při 500 °C

16,8	6,3	3,5	2,8	100
18,0	9,5	5,2	4,1	93,5
19,8	10,9	5,8	5,1	88,4
21,2	12,7	6,8	5,9	86,2
22,8	11,8	6,3	5,5	83,9
24,3	9,5	5,1	4,5	82,9
25,8	8,8	4,7	4,1	81,4
27,3	7,0	3,75	3,2	80,8

Příklad 3

Katalyzátor připravený podobně jako v příkladu 1, ale za použití 3 dílů HZSM-5 oproti 2,3 dílu byl upravován ze statických podmínek (ne za proudění) po dobu 44 hodin při 550 °C a použit pro disproportionaci

toluenu. Katalyzátor obsahoval 25 hmotnostních procent Sb_2O_3 . Toluenová vsázka procházela přes 2 gramy katalyzátoru při 550 stupních Celsia při hmotnostní hodinové prostorové rychlosti 3,1. Podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce II.

Tabulka II

hodiny provozu	konverze toluenu mol %	selektivita mol %		% para-xyleny z xylénového produktu
		benzen	xyleny	
2,0	5,7	3,15	2,3	90,3
3,0	6,2	3,4	2,5	90,3
4,0	9,4	5,0	3,7	85,2

Kalcinováno na vzduchu (50 cm³/min) po dobu 24 hodin při 550 °C

6,0	1,8	1,1	0,7	100
7,0	2,2	1,2	1,0	100
8,0	2,5	1,4	1,1	100
10,0	3,0	1,6	1,3	100

Příklad 4

6,5 g trimethoxidu antimonu $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{O})_3$, rozpuštěného v 75 m³ para-xyleny, bylo zahříváno pod zpětným chladičem s 10 gramy HZSM-5 po dobu 16 hodin. Směs byla ochlazená, zfiltrována a filtrační koláč byl promyt 100 cm³ toluenu, pak 100 cm³ methanolu, pak 100 cm³ pentanu, načež byl vysušen na vzduchu. Suchá látka pak byla dosušena za vakua při 115 °C po dobu 3 hodin a

zformována do sbalků bez pojiva. Katalyzátor obsahoval 24 hmotnostních procent antimonu jako Sb_2O_3 .

Příklad 5

Za použití katalyzátoru z příkladu 4 byl disproportionován toluen průtokem přes 2 gramy tohoto katalyzátoru při teplotě 500, 550 a 600 °C. Podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce III.

Tabulka III

teplota °C	WHSV	konverze toluenu mol %	selektivita mol				xyleny		
			benzen	p-xylen	para	meta	orto		
500	13	0,5	0,275	0,2	100 ^{xx}				
550	13	1,0	0,56	0,34	100 ^{xx}				
550	3,1	2,6	1,67	0,9	73,9	18,3		7,6	
550*	13 + 1,6 H ₂ O	0,7	0,44	0,20	100 ^{xx}				
550	1,4	2,0	1,28	0,7	75,5	17,8		6,6	
600	1,4	5,2	3,34	1,8	70,5	21,2		8,2	
Kalcinace při 600 °C po dobu 16 hodin									
600	1,4	5,5	4,06	1,3					

* Vsázkou byl toluen a voda.

xx Odhadnuto — bez záruky přesnosti přístroje

Příklad 6

Směsný katalyzátor byl připraven smísením v jemnozrnné formě 1,23 g Sb_2O_3 5 g HZSM-5. Výsledná směs slisována do koláče, rozdrčena a prosáta na sítěch o jmenovité velikosti od 2,38 mm/1,19 mm a pak kalcinována na vzduchu při 500 °C. Katalyzátor obsahoval 20 hmotnostních procent Sb_2O_3 v kombinaci s HZSM-5.

Příklad 7

Katalyzátor popsáný v příkladu 6 byl použit pro disproportionaci toluenu průtokem přes 2 g katalyzátoru při teplotě 500 °C a 550 °C. Podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce IV.

Tabulka IV

teplota °C	WHSV	konverze toluenu mol %	selektivita %		% para-xyleny z xylenevého produktu
			benzen	xyleny	
500	1,2	4,9	3,6	1,3	56,9
550	11,3	0,9	0,6	0,3	84,8
550	1,2	4,0	2,8	1,2	51,3
550	1,2	4,6	2,8	1,8	51,4

Příklad 8

2 g vzorku katalyzátoru popsáného v příkladu 4 byly uloženy do reaktoru a směs to-

luenu a methanolu (molární poměr 4 : 1) byla uvedena do styku s katalyzátorem při teplotách v rozmezí 400 až 550 °C. Podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce V.

Tabulka V

teplota °C	WHSV	konverze toluenu mol %	% xylenu v aromatickém produktu	% para-xyleny (v xylenech)
400	12,2	5,3	85,7	84,4
500	12,2	14,6	90,2	89,9
550	12,2	29,2	91,1	90,5
550	3,7	34,4	89,6	80,1
550	12,2	27,8	90,8	94,9

Z výše uvedených výsledků je vidět, že jde o vysoce selektivní výrobu p-xyleny za použití katalyzátoru HZSM-5 a kyslíčnicku antimonu.

Příklad 9

2 g katalyzátoru popsáného v příkladu 6 byly uloženy v reaktoru a směs toluenu a methanolu byla uvedena do styku s katalyzátorem při 550 °C při hmotnostní hodinové prostorové rychlosti (WHSV) 3,8. Konverze toluenu byla 42 % a množství xylenu obsažených v produktu aromátů bylo 84,8 %, přičemž procentní obsah p-xyleny z vyrobeného xyleny byl 52,1.

Příklad 10

2 g katalyzátoru popsáného v příkladu 4 byly uloženy do reaktoru a přes katalyzátor přecházel isobuten při teplotě asi 400 až 500 °C, tlaku $1 \cdot 10^5$ Pa a hmotnostní hodinové prostorové rychlosti (WHSV) 2 — 4. Produkty byly odebrány a analyzovány s následujícími výsledky:

plyn, hmot. %

methan	1
ethan	1
ethylen	20
propan	7
propylen	45
butan	15
butylen	2
C ₅	9

kapalina, hmot. %

benzen	5,5
toluen	31
xyleny	36 (para/meta)- ortho = 93/5/2
p-ethyltoluen	11
ethylbenzen	5,5
1,2,4-trimethylbenzen	3
ostatní	8

Příklad 11

Katalyzátor byl připraven mísením v jemně rozptýlené formě, 3 hmot. dílů Sb_2O_3

se 7 hmotnostními díly HZSM-5. Výsledná směs byla slisována do koláče, rozdrcena, prosáta na sítích o velikosti ok 2,38 mm/1,19 mm a pak zahřívána v dusíku po dobu 3 hodin při 525 °C. Katalyzátor obsahoval 30 hmot. procent Sb_2O_3 v kombinaci s HZSM-5.

Příklad 12

Katalyzátor popsaný v příkladu 11 byl použit pro aromatizaci propylenu jeho průtokem přes 1 g katalyzátoru obsaženého v reaktoru o přibližné délce 15 cm a přibližně

14 mm v průměru. Předúprava katalyzátoru byla provedena zahříváním katalyzátoru na 525 °C po dobu 1 hodiny v proudě dusíku o rychlosti 50 cm^3/min , pak udržováním v dusíku po dobu tří hodin při 500 — 525 °C, načež ve vzduchu (50 cm^3/min) po dobu 0,5 hodiny. Reakční podmínky zahrnovaly teplotu v rozmezí 400 °C až 525 °C a hmot. hodinovou prostorovou rychlost (WHSV) v rozmezí 1 až 12.

Tyto podmínky, spolu se získanými výsledky, jsou uvedeny dále v tabulce VI.

Tabulka VI

běh č.	1	2	3	4
teplota °C	400	400	400	400
WHSV	3,0	3,0	6,0	12,0
hodiny provozu	0,5	1,5	3,2	4,4
alifatické produkty (hmotnostní %)				
ethylen	x	2,21	x	x
ethan		0,47		
propylen		6,00		
propan		11,09		
butan		18,00		
buteny		16,19		
C_5^+		21,76		

vzdušná regenerace 500 °C/2 hod (po běhu č. 6)

x Kapalina analyzovaná jen na selektivitu pro aromáty.

Tabulka VI (pokračování)

běh č.	5	6	7	8
teplota °C	400	400	400	425
WHSV	1,0	3,0	3,0	3,0
hodiny provozu	5,7	6,8	8,2	9,75
alifatické produkty (hmot. %)				
ethylen	1,85	2,40	x	x
ethan	0,62	0,23		
propylen	4,99	9,19		
propan	12,60	7,37		
butan	20,63	11,77		
buteny	7,96	16,18		
C_5^+	26,28	34,53		

x Kapalina analyzovaná jen na selektivitu pro aromáty

Tabulka VI (pokračování)

běh č.	9	10	11	12
teplota °C	450	475	500	525
hodiny provozu	3,0	3,0	3,0	3,0
WHSV	10,9	12,25	13,75	15,2
alifatické produkty hmotnostní %				
ethylen	4,46	6,07	8,78	10,36
ethan	0,83	0,93	1,34	1,07
propylen	11,59	14,57	18,45	23,20
propan	11,32	11,90	11,82	8,72
butan	13,56	11,95	9,00	5,76
buteny	13,67	14,81	14,81	16,57
C ₅ ⁺	21,49	18,62	13,61	13,28
běh č.	1	2	3	4
teplota °C	400	400	400	400
hodiny provozu	0,5	1,5	3,2	4,4
WHSV	3,0	3,0	6,0	12,0
Produkty, hmot. % aromáty				
benzen	8,0	1,22	4,3	3,6
toluen	21,4	6,99	26,5	18,75
ethylbenzen	6,2	1,30	6,0	4,6
xyleny	35,7	9,00	35,9	35,7
para-ethyltoluen	17,7	3,99	17,5	20,7
diethylbenzen	6,9	0,90	5,4	8,1
jiné	4,1	0,88	4,4	8,5
aromáty celkem	27,5	24,28	16,8	8,4
p-xylen v xylenech	97,18	97,7	97,6	95,1
C ₃ =konverze	>90	94,0		
běh č.	5	6	7	8
teplota °C	400	400	400	400
WHSV	1,0	3,0	3,0	3,0
hodiny provozu	5,7	6,8	8,2	9,75
Produkty, hmot. % aromáty				
benzen	1,09	1,40	3,5	4,1
toluen	8,12	3,93	21,1	27,5
ethylbenzen	1,33	0,78	6,0	6,9
xyleny	9,14	6,67	32,4	39,6
para-ethyltoluen	3,56	3,55	18,4	15,3
diethylbenzen	0,75	1,02	5,5	3,5
jiné	1,07	0,98	13,1	3,1
aromáty celkem	25,07	18,33	19,6	24,1
p-xylen v xylenech	88,0	94,3	96,9	95,9
C ₃ =konverze	95,11	90,81		

Tabulka VI (pokračování)

běh č.	9	10	11	12
teplota	450	475	500	525
WHSV	3,0	3,0	3,0	3,0
hodiny provozu	10,9	12,25	13,75	15,2
Produkty, hmot. % aromáty				
benzen	1,42	1,54	1,97	2,09
toluen	8,00	7,76	8,96	8,73
ethylbenzen	1,35	1,46	1,38	1,28
xyleny	8,84	7,91	7,90	7,22
para-ethyltoluen	2,45	1,67	1,20	1,08
diethylbenzen	0,48	0,34	0,27	0,24
jiné	0,54	0,47	0,51	0,40
aromáty celkem	23,08	21,15	22,19	21,04
p-xylen v xylenech	93,8	85,3	76,7	74,8
C ₃ = konverze	88,41	85,43	81,55	76,80

Z výše uvedených výsledků je zřejmé, že při 400 °C je selektivita na p-xylen asi 96 % a to nebylo ovlivněno změnou prostorové rychlosti ze 3 na 12. Při zvýšení závažnosti výtěžků toluenu (nižší WHSV) rostly tyto na úkor p-ethyltoluen a para-diethylbenzen. Větší účinek na selektivitu produktu je přisouditelný změně reakční teploty. Konverze propylenu a selektivita pro para-xylen vzrůstá se vzrůstající teplotou.

Selektivita pro toluen vzrůstá na úkor p-ethyltoluen a p-diethylbenzen se vzrůstem

teploty. Výtěžek ethylenu z propylenu vzrostl z 2,5 hmot. % při 400 °C asi na 10 hmot. % při 525 °C.

Příklad 13

Katalyzátor připravený jako v příkladu 3 byl použit pro aromatizaci propylenu.

Souhrn výsledků získaných při hmot. hodinové rychlosti 0,5 až 3 a teplotě 550 °C a 600 °C jsou uvedeny v tabulce VII.

Tabulka VII

teplota WHSV	3	550 °C 0,5	3	600 °C 0,5
C ₂ H ₄	11	10	24	20
C ₂ -C ₄ parafiny	38	30	18	15
C ₄ H ₈	8	4	16	7
C ₅ ⁺	7	2,6	5,9	3,3
methan	0	0	5	5
benzen	5	11,5	8,5	14
toluen	16	24	13	21
xyleny	12	14	8	11
ethylbenzen	1,5	1,3	1,2	1,3
C ₉ ⁺	1,5	2,6	0,4	2,4
C ₃ H ₆ konverze	88	91	75	78
% para-xylen v xylenech	64	31	65	37,5
aromáty celkem	36	53,4	31,1	49,7

Příklad 14

Katalyzátor připravený jako v příkladu 3 byl použit pro konverzi různých uhlovodíků, včetně propylenu, butanu, butenu, pro-

panu a hexanu, průtokem přes 2 g tohoto katalyzátoru při teplotě 500 až 600 °C při hmotnostní hodinové rychlosti v rozmezí 0,5 až 3,8. Vsázka a reakční podmínky jsou uvedeny v tabulce VIII.

Tabulka VIII

běh č.	doba provozu (hodiny)	vsázka	WHSV	teplota °C
1	1,5	propylen	3,0	500
2	2,9	propylen	0,5	500
3	4,8	n-butan	3,8	500
4	6,2	1-buten	3,6	500
5	7,5	propan	3,2	500
6	9,0	n-hexan	0,7	500

Kalcinováno při 500 °C na vzduchu (50 cm³/min) po dobu 0,5 hod; pak při 550 °C na vzduchu po dobu 67 hodin.

7	10,8	propylen	3,0	500
8	12,1	propylen	0,5	500
9	13,4	propylen	3,0	550
10	14,7	propylen	0,5	550
11	16,2	propylen	3,0	600
12	17,7	propylen	0,5	600
13	19,7	propylen	3,0	600

Kalcinováno ve vzduchu při 550 °C přes noc

14	21,0	n-butan	0,5	550
15	23,0	n-butan	0,5	550
16	24,8	n-butan	0,5	550

Výsledky získané z běhů 3, 4, 5, 6 a 15, kde vsázkou byl n-butan, 1-buten, propan, n-hexan a n-butan, jsou uvedeny v tabulce IX.

Tabulka IX

Produkty hmotnostní %	běh 3 n-butan	běh 4 1-buten
ethylen	12,8	7,9
ethan	11,5	1,0
propylen	15,8	15,7
propan	30,7	13,1
buten	14,8	5,4
butany	5,75	7,4
C ₅ ⁺	3,6	14,75
aromáty	5,1	27,2
para-xylen v xylenech	~100	72,0
konverze	12,5	93

Produkty hmotnostní %	běh 5 propan	běh 6 n-hexan	běh 15 n-butan
ethylen	57,3	9,6	10,6
ethan	0	3,0	20,7
propylen	0	38,9	7,9
propan	—	0	28,0
buten	6,3	9,6	3,6
butany	14,1	3,1	1,9
C ₅ ⁺	8,7	4,5	0,9
aromáty	13,6	31,3	26,5
para-xylen v xylenech	~100	63,6	41,5
konverze	1,4	30,1	80,4

Z výše uvedených výsledků je zřejmé, že selektivita na p-xylen v každém případě převyšuje rovnovážnou koncentraci a v případě běhů 3 a 5 se přibližuje 100 %.

Příklad 15

Směsný katalyzátor byl připraven smícháním jemně rozptýlených látek, 1 hmot. dílu Sb_2O_3 s 3 hmot. díly HZSM-5. Výsledná směs byla prosáta na sítech o velikosti ok 2,38 mm/1,19 mm a pak zahřívána po dobu 2 hodin ve vzduchu při 550 °C. Katalyzátor ob-

sahoval 25 hmot. procent Sb_2O_3 ve směsi s HZSM-5.

Příklad 16

2 g katalyzátoru popsaného v příkladu 15 byly uloženy do reaktoru a přes katalyzátor procházel cyklopentan při teplotách 400, 450 a 500 °C, tlaku 98,1 kPa a hmot. hodinové rychlosti 3,36.

Vyrobené kapalně produkty byly shromážděny a analyzovány s výsledky uvedenými v tabulce X.

Tabulka X

Selektivita v mol. %

teplota °C	konverze v %	x	benzen	toluen	ethylbenzen
400	10	36	3,2	16,8	2,6
450	12	38	5,7	18,7	3,0
500	97	1,5	13,4	41,9	2,6

x Kapalně produkt s nižším bodem varu než cyklopentan.

teplota °C	konverze v %	para	xylen meta	orto	para- ethyl- toluen	pseudo- kumen	duren
400	10	5,8	7,4	2,8	0,8	9,0	0,6
[para/meta/ortho=36,3/45,9/17,8]							
450	12	15,3 xyleny			0	5,9	0
[para/meta/ortho=34,2/46,8/19,0]							
500	97	28,2 xyleny			1,0	2,6	1,0
[para/meta/ortho=25,2/51,3/33,5]							

Z výše uvedených výsledků je zřejmé, že při teplotě 400 až 450 °C byla selektivita p-xyleny 34 až 36 %. Při 500 °C byl velmi význačný vzestup reaktivity, přičemž byla vytvořena přibližně rovnovážná koncentrace p-xyleny.

Příklad 17

Tentýž katalyzátor použitý v příkladu 16

byl použit po kalcinaci ve vzduchu po dobu 2 hodin, při 550 °C a přes něj protékal cyklopentan při teplotách 400, 450 a 500 °C, za tlaku 98,1 kPa a hmotnostní hodinové prostorové rychlosti 3,3.

Vytvořené kapalně produkty byly odebrány a analyzovány s výsledky uvedenými v tabulce XI.

Tabulka XI
Selektivita mol %

teplota °C	methylcyklo- pentan, konverze %	x	benzen	toluen
400	13	24,7	4,0	14,8
450	9	22	13,9	14,0
500	14	13	30	21,4

x Kapalný produkt s bodem varu nižším než methylcyklopentan

teplota	methyl- cyklo- pentan konverze %	ethyl benzen	xyleny	para- ethyl- benzen	pseudo- kumen	duren
400	13	1,8	9,2	2,8	28,0	
		para/meta/ortho=62/27,8/10,2				
450	9	1,8	7,7	3,2	5,7	0,6
		para/meta/ortho=67,4/24,5/8,1				
500	14	2,6	11,2	3,3	3,2	0,9
		para/meta/ortho=62,5/26,4/11,1				

Z výše uvedených výsledků je zřejmé, že selektivita na para-xylen ve vyrobených xylenech byla, když byl ve vsázce použit methylcyklopentan náhradou za cyklopentan.

Příklad 18

5 g katalyzátoru připraveného v příkladu 4 bylo uloženo v katalytickém reaktoru. Byl zahřát na 400 °C a 13,2 cm³ methanolu přes něj procházelo po dobu 1 hodiny. Získaný produkt obsahoval 5,9 g vodné kapaliny, 1,2 gramu organické kapaliny, 1,48 g ztekuceného uhlovodíkového plynu a 1880 cm³ suchého plynu (vodík, methan, ethan a kyslíčnky uhlíku), počítáno pro 96 hmót. % dávkovaného alkoholu.

Podrobná analýza získaného produktu ukázala, že v podstatě všechen dávkovaný methanol se přeměnil na uhlovodík. Asi 23

procent uhlovodíkového produktu obsahovalo monomolekulární aromáty, většinou xyleny; asi 25 % bylo ethylenu a asi 18 % propylenu.

Příklady 19 až 24

13,4 cm³ za hodinu methanolu protékalo přes 4,4 g čerstvého katalyzátoru, téhož, který byl použit v příkladu 18 v sérii zkoušek při různých teplotách od 300 do 500 °C. Produkty byly analyzovány s výsledky uvedenými v tabulce 1, pro příklady 19 až 23 včetně. Katalyzátor použitý v příkladu 23 při teplotě 500 °C byl, jak bylo zjištěno, zčásti deaktivován. Byl kalcinován na vzduchu při 500 °C po dobu 18 hodin, načež byl použit pro konverzi methanolu. Výsledky jsou uvedeny v tabulce XII.

Tabulka XII

Příklad číslo	19	20	21	22	23	24
teplota °C	300	350	400	450	500	500
alifáty hmot. % (1)						
H ₂	0,05	0,34	0,81	2,55	2,76	2,39
CO	0,86	1,70	1,86	12,01	19,78	17,44
CO ₂	0,20	0,75	0,78	6,45	9,11	6,09
CH ₄	0,58	1,07	2,93	14,59	44,71	24,49
C ₂ H ₆	0,23	0,44	0,78	0,98	1,38	0,83
C ₂ H ₄	35,90	27,05	24,15	18,83	10,12	11,72
C ₃ H ₈	4,55	3,32	3,07	0,96	0,25	0,38
C ₃ H ₆	36,92	29,79	20,43	12,61	6,31	5,99
C ₄ H ₁₀	4,24	2,11	2,24	0,60	0,21	0,34
C ₄ H ₈	13,55	10,18	9,59	5,32	4,03	2,42
C ₅	2,92	3,21	4,49	2,94	1,32	2,53
C ₆	0	1,14	3,56	1,38	0	0,99
C ₇ ⁺	0	4,24	3,89	1,13	0	0,71
aromáty hmot. % (1)						
benzen	0	0,37	0,63	0,43	0	0,57
toluen	0	1,77	2,20	2,03	0	3,15
xyleny	0	8,61	12,81	10,06	0	11,31
ArC ₉	0	2,50	3,77	4,32	0	4,73
ArC ₁₀ ⁺	0	1,41	2,00	2,83	0	3,91
Celkový výtěžek produktu						
	7,47	19,17	39,92	38,45	7,56	41,41
MeOMe	50,07	32,30	3,56	8,17	44,83	5,65
MeOH	13,90	13,84	6,33	9,09	22,60	8,46
H ₂ O	28,56	34,70	50,19	44,29	25,01	44,48
konverze %						
	86,12	86,16	93,67	90,91	77,40	91,54
Materiálová bilance %						
	99,49	100,48	96,32	94,42	94,44	96,41

(1) Vztaženo jen na uhlovodíkovou část (vylučuje MeOH, Me₂O, H₂O).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Katalytická směs pro konverzi organických sloučenin, zejména alkoholů, etherů, toluenu, olefinů, parafinů a naftenů, vyznačená tím, že obsahuje krystalický hlinitokřemičitanový zeolit s poměrem kysličníku křemičitého ke kysličníku hlinitému 12 až 3000, s omezovacím indexem 1 až 12 a krystalickou hustotou v suché vodíkové formě alespoň 1600 kg/m^3 , a od 1 do 50 hmotnostních procent antimonu, vyjádřeného jako kysličník antimonitý Sb_2O_3 .

2. Katalytická směs podle bodu 1, vyznačená tím, že obsahuje 15 až 35 hmot. % antimonu, vyjádřeného jako kysličník antimonitý.

3. Katalytická směs podle bodu 1 nebo 2, vyznačená tím, že antimon je přítomen ve směsi jako kysličník antimonitý.

4. Katalytická směs podle kteréhokoli z bodů 1 až 3, vyznačená tím, že antimon je ve směsi přítomen ve formě kysličníku antimonitého Sb_2O_4 nebo kysličníku antimonického Sb_2O_5 .

5. Katalytická směs podle kteréhokoli z bodů 1 až 4, vyznačená tím, že ve směsi je přítomen elementární antimon.

6. Katalytická směs podle kteréhokoli z bodů 1 až 4, vyznačená tím, že méně než 25 % kationtových poloh zeolitu je obsazeno alkalickým kovem.

7. Katalytická směs podle kteréhokoli z bodů 1 až 4, vyznačená tím, že alespoň 75 procent kationtových poloh zeolitu je obsazeno vodíkem.

8. Katalytická směs podle kteréhokoli z bodů 1 až 7, vyznačená tím, že zeolit obsahuje kationty nealkalických kovů.

9. Katalytická směs podle kteréhokoli z bodů 1 až 8, vyznačená tím, že zeolit je zeolit ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-35 nebo ZSM-38.

10. Katalytická směs podle kteréhokoli z bodů 1 až 9, vyznačená tím, že obsahuje pojivo jako jsou jíly, kysličník křemičitý nebo anorganické kysličníky v množství od 1 % společné hmotnosti zeolitu a antimonu do takového množství, které vytvoří směs, ve které je alespoň polovina hmotnosti zeolitu.