

(19) Országkód:

**HU**



**MAGYAR  
KÖZTÁRSASÁG  
ORSZÁGOS  
TALÁLMÁNYI  
HIVATAL**

# **SZABADALMI LEÍRÁS**

(11) Lajstromszám:

**203 988 B**

(21) A bejelentés száma: 2115/87  
(22) A bejelentés napja: 1987. 05. 11.

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

**B 01 J 23/40**

(40) A közzététel napja: 1989. 06. 28.  
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi  
Közlönyben: 1991. 11. 28. SZKV 91/ 1

(72) Feltalálók:

Bakas, Steve T., Chicago Ridge, Illinois (US)  
Cole, Steven W., Brookfield, Illinois (US)  
Johnson, James A., Clarendon Hills, Illinois (US)  
Schmidt, Robert J., Rolling Meadows, Illinois (US)

(73) Szabadalmaz:

UOP Inc., Des Plaines, Illinois (US)

(54) **Katalizátor kompozíció paraffin szénhidrogének izomerizálására  
és eljárás paraffinok izomerizálására**

(57) KIVONAT

A találmány szénhidrogének izomerizálására alkalmas katalizátorra vonatkozik, amely hidrogénformájú, kristályos mordenitet és alumínium-oxidot tartalmazó

hordozóra felvitt platinát tartalmaz, és a katalizátor felülete legalább 580 m<sup>2</sup>/g.

A találmány kiterjed normál paraffinok izomerizálására is a katalizátor alkalmazásával.

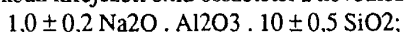
A leírás terjedelme: 10 oldal (ezen belül 2 lap ábra)

**HU 203 988 B**

Találmányunk izomerizációs katalizátor kompozíciókra és ezek hidroizomerizációs eljárásban való alkalmazására vonatkozik. Részletesebben, találmányunk olyan izomerizációs katalizátor kompozíciókra vonatkozik, amelyek platinát tartalmaznak hidrogénformájú kristályos alumínium-szilikát zeolitból és alumínium-oxidból álló hordozón. Az új katalizátor kompozíció különösen kénnel szennyezett, izomerizálható paraffinok izomerizációjánál alkalmazható hatásosan.

A kis molekulatömegű, normál paraffin szénhidrogén vegyületek izomerizációja jól ismert a szakterületen. Ez a reakció főleg a kőolajiparban nagy fontosságú, mert az izoparaffin szénhidrogének oktánszáma lényegesen nagyobb, mint a megfelelő normál szénhidrogéneké. Mivel az az igény, hogy a benzin keverékek meghatározott forrásponttartományú anyagokból tevődjenek össze, a 4-7 szénatomos izoparaffinok értékes alkotóelemek. Mostanáig azt a gyakorlatot követjük, hogy a paraffinokat a megfelelő, elágazó láncú izomert tartalmazó egyensúlyi keverék eléréséig izomerizálták különböző katalizátorok jelenlétében. A Friedel-Crafts katalizátorok, pl. az alumínium-klorid, jól ismert izomerizációs katalizátorok. A nemesfémek, pl. a halogénezett alumínium-oxid vagy szilícium-dioxid hordozóra felvitt platina, szintén hatásosan alkalmazott katalizátorok a szénhidrogének izomerizációjánál. Újabban a katalitikus hatást mutató, kristályos alumínium-szilikát zeolitokat használják hatásosan a szénhidrogének izomerizációjához. Mind a természetes, mind a mesterséges alumínium-szilikátokat alkalmazzák. Ezek közé tartoznak az X és Y típusú zeolitok, valamint a szintetikus mordenit is.

Különösen a mordenit néven ismert zeolitok vonták magukra a figyelmet. A mordenitek alumínium-szilikát típusú, természetes vagy mesterséges szilikátok; a molekulában kifejezett oxid összetétel a következő:



az  $\text{SiO}$  mennyisége nagyobb is lehet. Az összes nátrium helyett más alkálifém és/vagy alkáli-földfém is lehet benne.

Általában az a tapasztalat, hogy a nátriumtartalmú mordenit nem különösebben hatásos a szénhidrogének izomerizációjára, és az összes nátriumkation vagy egy részének hidrogénionokkal való helyettesítése sokkal előnyösebb, hidrogéntartalmú mordenitet eredményez. A nátriumtartalmú mordenit átalakítása hidrogéntartalmú mordenitté számos módon elérhető. Az egyik eljárás a nátriumionok közvetlen lecserélése hidrogénionokkal savas-vizes oldatban, ioncserélő eljárással. A másik eljárásnál a nátriumionokat ammóniumionokkal cseréljük ki, ezt követően az ammóniumtartalmat bontjuk meg magas hőmérsékletű, oxidatív eljárással.

A hidroizomerizációs katalizátorok szelektivitása számos tényező függvénye, ilyen tényezők pl. a katalizátor készítmény módja, a promotorok jelenléte vagy hiánya, a nyersanyagok minősége, a tápanyag minősége, a technológiai körülmények és hasonlóak. Megfelelő minőségű katalizátor készíthető hagyományosan úgy, hogy kereskedelemben kapható, kristályos zeolitokat, pl. hidrogéntartalmú mordenitet keverünk megfelelő

matricaanyaggal, majd valamilyen, a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó fémet adunk hozzá, ezután a hagyományos eljárások valamelyikével aktiváljuk. Olyan új katalizátort dolgoztunk ki, amely sokkal hatásosabb, mint a hagyományos izomerizációs katalizátorok.

Most már a nagy kénkoncentrációjú szénhidrogének is hatásosan izomerizálhatók a találmányunk szerinti katalizátor alkalmazásával. Amint azt az alkalmazási példák mutatják, ez a katalizátor kiváló izomerizációs hatásfokot tesz lehetővé a hagyományos izomerizációs katalizátorokhoz képest olyan esetekben, amikor a tápanyag ként tartalmaz.

Eszerint olyan katalizátor kompozíciót dolgoztunk ki, amely alkalmas kéntartalmú, izomerizálható szénhidrogének hatásos izomerizálására. Ez a katalizátor hidrogéntartalmú alumínium-szilikátot és tűzálló, szervesen oxidot tartalmazó hordozón platínát tartalmaz és a katalizátor lényeges tulajdonsága, hogy a felülete legalább  $580 \text{ m}^2/\text{g}$ . Az ismertetett kompozíció előnyösen  $0,15-0,5 \text{ t\%}$  platínát tartalmaz. Az előnyös, hidrogéntartalmú alumínium-szilikát szilícium-dioxid tartalmának aránya az alumínium-oxidhoz képest legalább  $16$ , és koncentrációja  $75-95 \text{ t\%}$  az ismertetett kompozícióban, és legelőnyösebb a mordenit szerkezet. A tűzálló oxid gamma-alumínium-oxid, éta-alumínium-oxid és ezek keverékét tartalmazó alumínium-oxid.

Találmányunk ezen túlmenően vonatkozik az előzőekben ismertetett katalizátor kompozíció hidroizomerizációs eljárásban való alkalmazására is. A katalizátor gyártása során először a hidrogéntartalmú mordenitet és a tűzálló oxidot tartalmazó kompozíciót készítjük el, majd az így képződött kompozíciót ammóniumionokat tartalmazó, savas, vizes oldattal érintkeztetjük, ezután az így képződött kompozícióra felviszünk valamilyen, platinaacsoportbeli fémet.

A szóban forgó katalizátort alkalmazó izomerizációs eljárásnál az előnyös technológiai viszonyok a következők: a hőmérséklettartomány  $93^\circ\text{C}$ -tól  $427^\circ\text{C}$ -ig terjed, a nyomástartomány  $690 \text{ kPa}$ -tól  $6895 \text{ kPa}$ -ig (túlnyomás) terjed, a folyadék óránkénti térsébsége  $0,25 \text{ h}^{-1}$ . A szintén szükséges hidrogén mennyisége  $0,5-5 \text{ mól H}_2/\text{mól}$  betáplált szénhidrogén.

Találmányunkat a következő, részletes leírás még jobban megvilágítja.

A szakterületen már eddig is számos, a szénhidrogének izomerizációjára alkalmas katalizátort találtak. Jól ismert, hogy savak, pl. erős ásványi savak alkalmazásával a kristályos alumínium-szilikát porok úgy módosíthatók, hogy kation-, illetve alumíniumvesztés következik be. Ammóniumvegyületeket szintén sikeresen alkalmaznak alkálifém és/vagy alkáli-földfém-kationt tartalmazó, kristályos alumínium-szilikát hidrogént tartalmazó formává való átalakítására. Az alumínium-szilikát porok átalakítására különböző sav és ammónium kombinációkat alkalmazó kezelést dolgoztak ki. A 3 473 345 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban (Benesi) olyan eljárást ismertetnek a nátriumtartalmú szintetikus mordenit hidrogéntartalmú mordenitté való átalakítására, amely során a zeolitot

háromműveletes előkezelésnek vetik alá. Az előkezelő műveletek a következők: 1. forró savas kezelés; 2. hideg savas kezelés; és 3. ammóniumvegyülettel való kezelés. A 3 442 794 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban (Van Helden és munkatársai) is ismertetnek egy előkezelő eljárást az alumínium-szilikát zeolitok hidrogéntartalmú formává való átalakítására. Ismételten hangsúlyozzuk, hogy a zeolitok közül előnyös a szintetikus, nátriumtartalmú mordenit. A bemutatott eljárás nagyon hasonló az előzőekben ismertetett 3 475 345 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerinti eljáráshoz, azzal a különbséggel, hogy külön két műveletben végzik az előkezelést: 1. savas kezelést és 2. ammóniumvegyülettel való kezelést végeznek tetszőleges sorrendben. Mindkét eljárást az jellemzi, hogy a kezeléseket csak pusztán az alumínium-szilikát zeoliton végzik, azzal a kifejezett szándékkal, hogy a katalizátor-készítés előtt módosítsák, és nem foglalkoznak a bemutatott katalizátor kompozíció felület területének fontosságával. Ez a találmányunk szerinti eljárástól abban különbözik, hogy az utóbbi során a kezelést a kész katalizátor kompozícióban lévő zeoliton végezzük, és ami még fontosabb, a kezelést úgy végezzük, hogy magán a zeoliton semmilyen észrevehető módosítás nem történik.

Az alumínium-szilikátok savas kezelése nemcsak a hidrogéntartalmú formává átalakítás miatt fontos, hanem azért is, hogy segítségével növeljük a szilícium-dioxid arányát az alumínium-oxidhoz képest. A szintetikus mordenitben a tapasztalat szerint a szilícium-dioxid mólaránya az alumínium-oxidhoz képest 10:1, és ez lényegében nem változik, ha ammónium kezelést alkalmazunk a mordenit hidrogéntartalmú formájává való átalakítására. Ha a mordenit port a 3 597 155 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás (Flanigen) szerinti kezelésnek vetjük alá, a szilícium-dioxid aránya az alumínium-oxidhoz képest nő. Feltételezzük, hogy a savas kezelés a tetraéder váz alumínium-atomjait csökkenti, így a zeolit szerkezetben lévő szilíciumatomok száma nő. Az izomerizációs teljesítmény fokozódik, ha a mordenit porban lévő szilícium-dioxid aránya nő az alumínium-oxidhoz képest. A 3 507 931 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás (Morris és munkatársai) szerint, ha a szilícium-dioxid tömegaránya az alumínium-oxidhoz képest 20:1 felett van, a könnyű szénhidrogének izomerizációja jelentősen nő. A 4 018 711 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás (Bertolacini) szerint is jelentősen nő az izomerizációs teljesítmény, ha az előkezelte mordenit porban a szilícium-dioxid aránya az alumínium-oxidhoz képest legalább 19:1 a katalizátor kompozícióra számolva. Ismét felhívjuk a figyelmet, hogy a hivatkozott szabadalmi leírások szerint a zeolit por savas kezelését specifikusan abból a célból végzik, hogy növeljék a szilícium-dioxid arányát az alumínium-oxidhoz képest, míg a találmányunk szerinti katalizátor kompozíció készítéséhez felhasználott kristályos alumínium-szilikátban a szilícium-dioxid aránya eleve magas az alumínium-oxidhoz képest. Ezek a hivatkozott szabadalmi leírások nem fog-

lalkoznak a katalizátor kompozíció felületének fontosságával és ennek izomerizációs teljesítménnyel való kapcsolatával sem.

A szakterületen korábban alkalmazott, az előzőekben ismertetett katalizátorok közös jellemzője, hogy minden esetben a kristályos alumino-szilikátot, főleg szintetikus, nátriumtartalmú mordenitet önmagában, a katalizátor kompozícióval való egyesítés előtt vetik alá a savas és/vagy ammóniumos előkezelő műveleteknek az alumínium-szilikát felületének módosítására. Bár az előzőekben ismertetett, hivatkozási alapul szolgáló szabadalmi leírásokban a mordenit előkezelése növeli az ilyen, előkezelte mordenitet tartalmazó katalizátor kompozíció izomerizációs teljesítményét, további hatások növelés is elérhető.

A mellékelt ábrák elősegítik találmányunk további megértését. Az 1. ábrán látható grafikon bemutatja az izomerizációs teljesítmény változását a katalizátor kompozíció Langmuir-felülete függvényében. Az izomerizációs teljesítmény a kívánt termékekre, nevezetesen a 2,2-dimetil-butánra (2,2-DMB) és az izopentánra (i-C5) vonatkozó szelektivitással is jellemezhető.

A 2. ábra grafikonja a C5+ izomerizált termék oktán egyenértékének (RON-O) viszonyát mutatja, a reaktorban lévő katalizátor ágy hőmérsékletéhez. A 3. ábra ugyancsak ezt az RON-O értéket mutatja be a C5+ izomerizált termék hozamához viszonyítva.

Míg a korábbi munkákban kizárólag az izomerizációs katalizátor alumínium-szilikát komponensének előkezelésével foglalkoztak, találmányunk célkitűzése olyan új katalizátor létrehozása, amely hatására megnövekszik az izomerizációs teljesítmény a hordozóanyag gondosan irányított kezelése következtében.

Találmányunk olyan, izomerizálható szénhidrogének izomerizálására alkalmas katalizátor kompozíciókra vonatkozik, amelyek hatására a megfelelő, elágazó láncú szénhidrogén keletkezik, ezen túlmenően találmányunk tárgyat képezi az az eljárás, amelynek során a katalizátor kompozíció alkalmazásával magasabb oktánszámú üzemanyagokat állítunk elő.

A találmányunk szerinti katalizátor kompozíció tartalmaz egy platinacsoportbeli elemet, hidrogént tartalmazó, kristályos alumínium-szilikátot és egy tűzálló, szervetlen oxidot, és a kompozíció felülete legalább 580 m<sup>2</sup>/g. Megállapítottuk, hogy az izomerizációs teljesítmény lényegesen javítható 580 m<sup>2</sup>/g feletti katalizátor felület esetén.

Találmányunk egyik célkitűzése a felület ilyen mértékű növelése, amint azt a következőkben ismertetésre kerülő példákon keresztül láthatjuk.

A katalizátor kompozícióban 0,1–5 t% platinafém van a katalizátor kompozícióra számolva. Különösen előnyös, ha a fémkomponens mennyisége legalább 0,15 t%, és nem haladja meg a 0,5 t%-t.

A katalizátor kompozíció hatásos mennyiségű promotor fémeket is tartalmazhat. A promotor fémek képviselői a következők: ón, ólom, germánium, kobalt, nikkel, vas, wolfrám, króm, molibdén, bizmut, indium, gallium, kadmium, cink, urán, réz, ezüst, arany, tantál, egy vagy több ritkaföldfém és ezek keverékei.

A találmányunk szerinti, kristályos alumínium-szilikát olyan hidrogént tartalmazó, szilícium-dioxid és alumínium-oxid zeolit, amelynek kristályrács váza háromdimenziós vagy csatorna pórusszerkezetű. A háromdimenziós alumínium-szilikátok közé tartoznak a természetes és a mesterséges szilícium-dioxid-alumínium-dioxid zeolitok, pl. a faujasitok, ezek lehetnek X-típusú, Y-típusú, ultrastabil-Y- és hasonló típusúak. A csatorna pórusszerkezetű, kristályos alumínium-szilikátok az L-típusú, az ómega-típusú és a mordenit típusú zeolitok.

A találmányunk szerinti katalizátor kompozícióban az alkalmazható alumínium-szilikát mordenit. A mordenit a természetben is előfordul, de számos, szintetikus, rendszerint por formájú mordenit is beszerezhető. Ezek a szintetikus mordenitek beszerezhetők nátrium- vagy hidrogéntartalmú formában, és különböző arányú szilícium-dioxid-alumínium-oxid tartalommal. Találmányunkban az a mordenit alkalmazható előnyösen, amely hidrogéntartalmú, és a szilícium-dioxid tömegaránya az alumínium-oxidhoz képest legalább 16:1, még specifikusabban ez az arány (16:1)-től (60:1) értékig terjed. A korábban említett, hivatkozásul alkalmazott szabadalmi leírásokban ismertetett, előkezelő műveletek szokásos eljárások, és a találmányunk szerinti igényeket kielégítő, kiindulási anyagként alkalmazott, kereskedelembe beszerezhető mordenit porok gyártásánál tipikusan alkalmazottak. Ezeket az előkezelő műveleteket azért alkalmazzák, hogy növeljék a mordenit zeolit szilícium-dioxid tartalmát az alumínium-oxidhoz képest és a nátriumtartalmú formát a sokkal kívánatosabb hidrogéntartalmú formájává alakítsák át.

A hidrogéntartalmú alumínium-szilikátot társítjuk valamilyen szervetlen oxiddal, és katalizátor kompozíciót készítünk belőle. A katalizátor kompozíció kiszérelése történhet bármilyen, a szakterületen ismert eljárással, pl. a jól ismert olaj csepp formában vagy sajtolással. A hidrogéntartalmú alumínium-szilikát mennyisége 50–99,5 t%, előnyösen 75–95 t%, és a tűzálló, szervetlen oxid mennyisége 0,5–50%.

A találmányunk szerinti alkalmazáshoz használható szervetlen oxid az alumínium-oxid. Az alkalmazott alumínium-oxid a következők valamelyike lehet: gamma-alumínium-oxid, éta-alumínium-oxid és ezek keveréke. Más szervetlen oxidok is alkalmazhatók, ezek pl. a szilikagél, szilícium-dioxid-alumínium-oxid, cirkónium-oxid-alumínium-oxid és hasonlóak.

Váratlanul azt tapasztaltuk, hogy erőteljes korreláció van a találmányunk szerinti katalizátor kompozíció izomerizációs teljesítménye és a szóban forgó katalizátor kompozíció felülete között. A maximális izomerizációs teljesítmény előnyösen akkor érhető el, ha a kiszérelt katalizátor kompozíció felülete legalább 580 m<sup>2</sup>/g. A szóban forgó felületet a Langmuir-féle adszorpciós-deszorpciós izoterm adatokból határozzuk meg. A Langmuir-féle módszer különösen olyan katalizátor kompozícióknál előnyös, amelyek nagy százalékban tartalmaznak kristályos alumínium-szilikátot. A Langmuir-módszerhez szükséges adatokat tipikusan a jól ismert adszorpciós-deszorpciós készülékekben, elő-

nyösen nitrogén adszorpciós-deszorpciós készülékben határozzuk meg. Bármilyen olyan eljárás alkalmazható, ami azt eredményezi, hogy a kész katalizátor kompozíció felülete legalább 580 m<sup>2</sup>/g legyen.

5 Nagyfelületű katalizátor kompozíciók számos módon nyerhetők, pl. olyan kristályos alumínium-szilikátok alkalmazásával, amelyek felülete eredetileg nagy vagy olyan kompozíciók alkalmazásával, amelyekben az egyik, nagy felületű komponens aránya a többihez 10 képest nagy. A katalizátor felület legalább 580 m<sup>2</sup>/g értékének elérésére előnyös eljárás a kiszérelt katalizátor kompozíció érintkeztetése ammóniumionokat tartalmazó, savas-vizes oldattal. A kiszérelt katalizátor kompozíciót száríthatjuk és/vagy kalcinálhatjuk a vizes oldattal való érintkeztetés előtt.

15 A vizes oldat savanyítása valamilyen sav alkalmazásával történik. Különösen az erős ásványi savak felelnek meg, ilyenek pl. a foszforsav, kénsav, salétromsav és sósav. A találmányunk szerinti alkalmazáshoz 20 előnyös a sósav. Természetesen különböző savkeverékek is alkalmazhatók. A savas-vizes oldattal elegyített ammóniumionokat előnyösen az ammónium-klorid szolgáltatja, de bármilyen olyan ammóniumvegyület, amely ammóniumiont tud szolgáltatni, megfelel, ilyenek pl. az NH<sub>4</sub>OH, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>-szulfátok, NH<sub>4</sub>-foszfátok és hasonló vegyületek.

A vizes oldatban lévő sav- és ammóniumkoncentráció nem kritikus, a savkoncentráció változhat 0,5 móltól 6 mólig, az ammóniumkoncentráció változhat 0,5 móltól 4 mólig. Különösen jó eredményt kapunk 30 olyan oldat alkalmazásával, amelyben a savkoncentráció 2–5 móll, az ammónium koncentráció 1–3 móll.

A kiszérelt katalizátor kompozíció érintkeztetése az ammóniumionokat tartalmazó savas-vizes oldattal számos eljárással történhet, nincs különösen előnyös eljárás. Ilyen érintkeztető eljárás pl. stacioner katalizátorágy érintkeztetése álló folyadékban, stacioner katalizátorágy érintkeztetése kevert folyadékban, stacioner katalizátorágy érintkeztetése folyamatosan áramló folyadékkal vagy bármilyen más eljárás, amely lehetővé teszi a katalizátor kompozíció érintkeztetését a savas-vizes oldattal.

45 Az érintkeztető oldat hőmérséklete 25 °C-tól 98 °C-ig terjed. Az érintkeztetés ideje függ a koncentrációtól, a hőmérséklettől és az érintkeztetés határfokától. Az érintkeztetési idő általában legalább 0,5 óra, de legfeljebb 4 óra, az előnyös érintkeztetési időtartam 1–3 óra.

A kiszérelt katalizátor kompozíció ammóniumion-tartalmú, savas-vizes oldatos érintkeztetésének eredményeként, méréssel azt tapasztaltuk, hogy a katalizátor felület megnőtt. Meglepő módon és váratlanul azt tapasztaltuk, hogy a felület 580 m<sup>2</sup>/g vagy nagyobb értékre való növekedése nincs összefüggésben az alumínium-szilikátban lévő szilícium-dioxid arányának 55 növekedésével az alumínium-oxidhoz képest; a mérést NMR mágneses szögelfordulás módszerrel végeztük (MAS-NMR). A szakterületen alkalmazott, jól ismert analitikai eljárás, a MAS-NMR módszer, nem mutatott alumíniumatom mennyiség csökkenést a találmányunk szerinti katalizátor kompozíció kristályvázában. 60

A későbbiekben ismertetésre kerülő példák szerint a találmányunk szerinti, legalább 580 m<sup>2</sup>/g felületű katalizátor váratlanul és meglepően izomerizációs teljesítmény javulást eredményezett.

A találmányunk szerinti katalizátor különösen izomerizálható szénhidrogének izomerizálására alkalmazható. Az izomerizálható szénhidrogének pl. a telített szénhidrogének, beleértve a paraffin szénhidrogéneket, még előnyösebben hidroizomerizálhatók az egyenes láncú vagy kissé elágazó láncú, négy vagy több szénatomos paraffin szénhidrogének. Az izomerizációs reakció kivitelezése széles hőmérséklettartományban történhet, de általában a hőmérséklettartomány 93 °C-tól 427 °C-ig terjed. Az izomerizálható szénhidrogének előnyös térsűrűsége óránként 0,25–5 folyadéktérfogat a katalizátor kompozíció térfogatára számítva, és az előnyös reakcióterület nyomás 6,9–69 bar. Az izomerizáció kivitelezésénél hidrogén jelenléte különösen kívánatos, az előnyös hidrogénkoncentráció 0,5–5 mól H<sub>2</sub>/mól izomerizálható szénhidrogén. A hidrogén szerepe elsődlegesen a katalizátor élettartamának növelése; hatását valószínűleg úgy fejti ki, hogy megakadályozza a közbülső reakciótermékek polimerizációját, amelyek tovább polimerizálódnak, és lerakódnak a katalizátor kompozíció felületén. Nem szükséges tiszta hidrogén alkalmazása, a könnyen hozzáférhető, hidrogéntartalmú gázok, pl. a kőolaj katalitikus reformálásából származó, hidrogénben gazdag gázok is alkalmazhatók.

A találmányunk szerinti eljárás még specifikusabban olyan, izomerizálható szénhidrogének izomerizálására alkalmazható, amelyek nemgyűrűs paraffin szénhidrogéneket és gyűrűs naftén szénhidrogéneket tartalmaznak. Alkalmazható egyenes vagy részlegesen elágazó láncú szénhidrogénekhez, ilyenek pl. a normál bután, normál pentán, normál hexán, normál heptán, normál oktán, 2-metil-pentán, 3-metil-pentán, 3-etil-pentán, stb. Alkalmazható cikloparaffin szénhidrogénekhez is, ezek pl. az alkil-ciklopentán-vegyületek, ciklohexán-vegyületek, valamint metil-ciklopentán, dimetil-ciklopentán, ciklohexán, metil-ciklohexán, dimetil-ciklohexán stb. A találmányunk szerinti eljárás alkalmazható ezenkívül paraffin és/vagy naftén szénhidrogének keverékeihez, beleértve azokat a keverékeket, amelyek a természetes benzin és ásványolaj frakcionáló desztillálásából származnak. Ilyen paraffin és/vagy naftén szénhidrogén keverékek az ún. pentán frakciók, hexán frakciók és ezek keverékei. Találmányunk alkalmazása nem korlátozódik csak a felsorolt szénhidrogénekre. Úgy tekinthető, hogy a 20-ig terjedő szénatomszámú, egyenes vagy elágazó szénhidrogének izomerizálhatók a találmányunk szerinti eljárással. Az izomerizálható szénhidrogének előnyös csoportját azok képezik, amelyekben molekulánként 4–7 szénatom van.

A találmányunk szerint alkalmazható, egyenes láncú szénhidrogének kénvegyületet is tartalmazhatnak, ezek elemi kénre számított mennyisége 1 t összeg ppm-től 300 t összeg ppm-ig terjed. Találmányunk előnye, hogy az izomerizációs reakciónálba betáplált keverék tartalmazhat kénhidrogént és/vagy szerves kénvegyülete-

ket, ezek mennyisége a betáplált keverékben 5–22 ppm lehet, elemi kénre számítva. Az itt alkalmazott, „betáplált keverék” kifejezés az izomerizációs katalizátorral érintkező, technológiai anyagáramot jelenti. A technológiai anyagáram tartalmaz friss, izomerizálható szénhidrogéneket, visszakeringetett, izomerizálható szénhidrogéneket, visszakeringetett, hidrogénben gazdag, könnyű szénhidrogéneket és/vagy bármilyen olyan vegyületet, amely betáplálása kívánatos az izomerizációs zónába. Az itt alkalmazott „hidrogénben gazdag, könnyű szénhidrogének” kifejezés olyan technológiai anyagáramot jelent, amely 1–3 szénatomos szénhidrogéneket és ezek mennyiségéhez képest legalább 50 mól% hidrogént tartalmaz. A visszakeringetett, hidrogénben gazdag, könnyű szénhidrogéneket rendszerint az izomerizációs folyamat terméksztválasztó berendezéseiből nyerjük.

A betáplált keverék kénkoncentrációja meghaladhatja az előnyös 200 ppm szintet, ha a kén nagyobb mennyiségben fordul elő a nyersanyagban. Ez azt eredményezi, hogy a visszakeringetett, hidrogénben gazdag, könnyű szénhidrogének mérhető mennyiségűként tartalmaznak, tipikusan kénhidrogén formában. A kénhidrogén akkor keletkezik, amikor a kénhez kötődő, izomerizálható szénhidrogének a reakciónálban átalakulnak. Ennek következtében a nagy illékonyságú kénhidrogén a hidrogénben gazdag, könnyű szénhidrogénekkel együtt folyamatosan elválasztásra kerül a terméksztválasztó berendezésekben. Mivel egyre több vegyület alakul át kénhidrogénné a reakciónálban, a visszakeringetett anyagáram kénhidrogén tartalma folyamatosan nő a terméksztválasztó üzemi körülményeinek megfelelő egyensúly eléréséig. Így, mivel a visszakeringetett anyagáramot a betáplált keverék összeállításakor egyéb, technológiai anyagárammal keverjük, a betáplált keverék kén tartalma az elválasztó nyomás és hőmérséklet viszonyaitól függően nagyobb, mint a friss tápanyag kén tartalma.

Ennek megfelelően találmányunk egyik tárgya a betáplált keverék kén tartalmának beállítása 5–150 t összeg ppm tartományba. A kén tartalom csökkenése bármilyen, a szakterületen ismert eljárás alkalmazható, ilyen eljárások pl. a katalitikus konverzió, a fizikai vagy a kémiai abszorpció, a fizikai elválasztás és hasonló. A kén tartalom előnyösen úgy állítható be, hogy nem keringetjük vissza a hidrogénben gazdag, könnyű szénhidrogéneket a terméksztválasztó berendezésből. Ezzel elkerülhető az előzőekben ismertetett kén tartalom-növekedés. A betáplált keverék kén tartalmának beállítására a másik előnyös eljárás, ha a visszakeringetett, hidrogénben gazdag, könnyű szénhidrogéneket a betáplált keverékhez való keverés előtt kéntelenítő eljárásnak vetjük alá. Az ilyen kéntelenítő eljárás csökkentheti a kénkoncentrációt vagy megszüntetheti a kén jelenlétét a visszakeringetett, hidrogénben gazdag, könnyű szénhidrogénekben; a szakterületen ismert, bármelyik eljárás alkalmazható, pl. adszorpciós eljárás, katalitikus eljárás vagy ezek kombinációja. Az adszorpciós eljárásban alkalmazhatunk molekulaszűrőket, nagy felületű szilícium-dioxid-alumínium-oxid

anyagokat, szén molekulaszűrőket, kristályos alumino-szilikátokat, aktív szenet és hasonlókat. Katalitikus eljárás esetén alkalmazhatunk a szakterületen ismert, hagyományos kénredukáló katalizátor készítményeket, ilyenek pl. az olyan tűzálló, szervetlen oxid hordozók, amelyek a periódusos rendszer VIB., IIB. és VIII. oszlopába tartozó fémeket tartalmaz. A kén tartalom változtatható, hogy a betáplált keverékben kívánatos kénkoncentrációt elérjük. Az alacsony kénkoncentrációjú (5–150 ppm) friss, izomerizálható szénhidrogének esetén nem szükséges eltávolítani a ként a visszakeringetett, hidrogénben gazdag, könnyű szénhidrogénekből, mivel a megfelelően alacsony, visszakeringetett, kénhidrogén szint (kb. 100 ppm) fenntartható a termékvalasztó folyadékban fellépő veszteséggel, és ennek megfelelően a friss, izomerizálható szénhidrogénekben lévő magas kén tartalom (150 ppm) szükségessé teheti a visszakeringetett, hidrogénben gazdag, könnyű szénhidrogének kéntelenítését.

A következő példákat találmányunk részletesebb bemutatására ismertetjük, az igénypontok terjedelmét nem korlátozó jelleggel.

Számos kísérletet végeztünk annak tanulmányozására, hogy a katalizátor kompozíciós felületének változása milyen hatással van az izomerizációs teljesítményre. A vizsgálathoz öt katalizátort készítettünk. A következő példákban ismertett, összes katalizátor kompozíciót hidrogéntartalmú, alacsony nátriumtartalmú, részben alumínium mentesített, szintetikus mordenit por (Union Carbide, LZ-M-8 típusú) kiindulási anyagból készítettük, ezt a mordenitet a továbbiakban beszerzett mordeniteknek nevezzük.

#### 1. példa

A példában szereplő, A katalizátor megjelölésű katalizátort nem a találmányunk szerinti eljárással készítettük. 9:1 mólarányú, beszerzett mordenit és alumínium-oxid keveréket sósavas, peptizáló oldattal kevertük össze, és a szakterületen ismert módon extrudáltuk. Az extrudált kompozíciót szárítottuk, oxidáló atmoszférában kalcináltuk, platínával impregnáltuk, majd újra kalcináltuk. A platina hozzáadást a kész katalizátorra számolt 0,324 t% koncentráció eléréséig folytattuk. Az A katalizátor felületét 567 m<sup>2</sup>/g értéknek mértük, és a hozzá tartozó izomerizációs teljesítménnyel korreláltuk. A korrelációt a mellékelt 1. ábra grafikusán mutatja.

#### 2. példa

A B katalizátor jelű katalizátor kompozíciót szintén nem találmányunk szerinti eljárással készítettük. A beszerzett mordenit port ammóniumionokat tartalmazó, savas-vizes oldattal 60 °C-on, 150 percen keresztül érintkeztettük, az oldat 10% HCl-t és 10 t% NH<sub>4</sub>Cl-t tartalmazott, az oldat tömegaránya a zeolithoz 5:1 volt. A kapott mordenit port vízzel mostuk, és az alumínium-oxiddal, valamint a peptizáló oldattal való keverés előtt kalcináltuk. Az extrudálást és a platina hozzáadást úgy végeztük, mint az 1. példa szerinti A katalizátornál. A B katalizátor platínakoncentrációja 0,321 t% volt. A felülete 534 m<sup>2</sup>/g volt, ezt az értéket korreláltuk a

hozzá tartozó izomerizációs teljesítménnyel, amint azt az 1. ábra mutatja.

#### 3. példa

C katalizátort készítettünk lényegében az 1. példa szerinti A katalizátor készítésének megfelelően. Azonban, a találmányunk szerinti eljárásnak megfelelően, a szárított extrudátumot a kalcinálás és a platina hozzáadás előtt érintkeztettük az ammóniumionokat tartalmazó, savas-vizes oldattal. Ez az oldat 10 t% HCl-t és 10 t% ammónium-kloridot tartalmazott. Az oldat és az extrudátum érintkeztetése 60 °C-on, 120 percen keresztül történt, az oldat tömegaránya a zeolithoz képest 25:1 volt. Az extrudátumot ezt követően megszáritottuk, kalcináltuk és platínát adtunk hozzá az A és B katalizátorok készítésénél alkalmazott eljárásnak megfelelően. A C katalizátor platínakoncentrációja 0,396 t% volt. A C katalizátor felületét 622 m<sup>2</sup>/g értékűnek mértük, és ezt az értéket korreláltuk a hozzá tartozó izomerizációs teljesítménnyel, amint azt az 1. ábra mutatja.

#### 4. példa

A 2. példa szerint kalcinált és extrudált kompozíciót a platina hozzáadása előtt másodszor érintkeztettük a savas-vizes oldattal, a 3. példa szerinti C katalizátor készítésénél alkalmazott módon. A kész katalizátor kompozíció másodszori érintkeztetése a savas-vizes oldattal a találmányunk szerinti eljárásnak megfelelően történt. Ezután a kompozícióhoz platínát adtunk a 0,308 t% koncentráció eléréséig. Az így készített D katalizátor felületét 630 m<sup>2</sup>/g értékűnek mértük, és a hozzá tartozó izomerizációs teljesítménnyel korreláltuk. A korrelációt az 1. ábra mutatja.

#### 5. példa

E katalizátort készítettünk az A katalizátor készítésénél alkalmazott eljárás szerint, de a peptizáló oldat savtartalmát 90%-kal csökkentettük. Az 1. példában alkalmazott eljárásnak megfelelően az E katalizátort sem a találmányunk szerinti módon készítettük. Az E katalizátor platínakoncentrációja 0,313 t% volt. Az E katalizátor felületét 542 m<sup>2</sup>/g értékűnek mértük, és a hozzá tartozó izomerizációs teljesítménnyel korreláltuk. A korrelációt az 1. ábra mutatja.

#### 6. példa

Az 1–5. példák szerinti, öt katalizátor kompozíció, amely hidrogéntartalmú mordenitre és gamma-alumínium-oxid hordozóra felvitt katalizátort tartalmazott, izomerizációs teljesítményét folyamatos reaktorban mértük, amelybe a következő összetételű keveréket adtuk be: 46 t% n-pentán, 47 t% n-hexán, 5,5 t% metilciklopentán és 1,5 t% benzol.

Az A-E katalizátorok izomerizációs teljesítmény vizsgálatához alkalmazott üzemi körülmények a következők voltak: a reaktornyomás 21,7 bar, a folyadék óránkénti térsébsége 1,0 h<sup>-1</sup>, a hidrogén mólaránya a betáplált hidrogénhez képest 1,0 és a hőmérséklettartomány 254–277 °C. Az izomerizációs teljesítmény vizs-

gálatához a következő adatokat mértük: szelektivitás izopentánra (i-C<sub>5</sub>) és 2,2-dimetil-butánra (2,2-DMB), 97% C<sub>5</sub><sup>+</sup> hozam mellett. Az 1. ábrán az i-C<sub>5</sub>-re megadott szelektivitás értéket úgy határoztuk meg, hogy a folyékony izomerizációs termékben lévő i-C<sub>5</sub> frakció tömegét osztottuk a termékben lévő összes C<sub>5</sub> frakció tömegével. Az 1. ábrán a 2,2-DMB-re megadott szelektivitás értékét úgy határoztuk meg, hogy a folyékony izomerizációs termékben lévő 2,2-DMB frakció tömegét osztottuk a termékben lévő, nemgyűrűs C<sub>6</sub> szénhid-

rogén frakció tömegével. Az előző példák izomerizációs vizsgálatainál alkalmazott körülmények között az i-C<sub>5</sub>-re és a 2,2-DMB-re kapott szelektivitás értékek a kész katalizátor kompozíció mért felületével közvetlen kapcsolatban vannak. Az 1. ábrán felrajzolt grafikonon látható, hogy az i-C<sub>5</sub>-re és a 2,2-DMB-re kapott szelektivitás értékek növekedtek a mért felület növekedésével. A találmányunk szerinti, 3. példában kapott C katalizátor és a 4. példában kapott D katalizátor bizonyult a legszelektívebbnek az i-C<sub>5</sub>-re és a 2,2-DMB-re, mindkét katalizátor felületét legalább 580 m<sup>2</sup>/g értékűnek mértük. A C és D katalizátorok platinakoncentrációját egymáshoz és a többi katalizátor platinakoncentrációjához hasonlítva azt tapasztaltuk, hogy a platinakoncentráció nem korrelál az izomerizációs teljesítménnyel, ami még jobban bizonyítja a legalább 580 m<sup>2</sup>/g értékű felületű katalizátor kompozíció előnyeit. Így találmányunkkal egyértelműen kiváló izomerizációs teljesítményű katalizátort nyertünk.

#### 8. példa

Két izomerizációs vizsgálatot végeztünk annak tanulmányozására, hogy a tápanyagok kéntartalma milyen hatással van az izomerizációs teljesítményre. Az első, A eljárásban olyan izomerizációs katalizátort alkalmaztunk, amelynek felülete nem a találmányunk szerinti. Az A eljárással a kéntartalmú nyersanyag és a szakterületen korábban alkalmazott, hagyományos katalizátor hatására bekövetkező izomerizációs teljesítményt vizsgáltuk. Az alkalmazott katalizátor azonos volt az 1. példa szerinti A katalizátorral.

A második, B eljárásban a találmányunk szerinti C katalizátort alkalmaztuk, ezt a katalizátort a találmányunk szerinti eljárással készítettük a 4. példában.

Az A és B eljárásokban az izomerizációs teljesítményt vizsgáltuk, olyan folyamatos üzemű reaktorban, amelyben a betáplált keverék összetétele a következő volt: 6,8 t% bután, 20,9 t% n-pentán, 14,5 t% i-pentán, 15,7 t% n-hexán, 19,0 t% i-hexán, 12,4 t% ciklopentán- és ciklohexán-vegyületek és 2,5 t% benzol, 8,2 t% C<sub>6</sub><sup>+</sup> vegyületek és 133 t ppm kén.

Az izomerizációs teljesítmény vizsgálatára folytatott A és B eljárásnál alkalmazott üzemelési körülmények a következők voltak: a reaktor nyomás 32,0 bar, a folyadéktersebesség 1,0 h<sup>-1</sup>, a hidrogén és a betáplált szénhidrogén mólaránya 2,0, és a hőmérséklettartomány

254–316 °C. Az izomerizációs teljesítmény meghatározására a C<sub>5</sub><sup>+</sup> folyékony termék oktán egyenértékét, az átlagos katalizátorágy hőmérsékletét és a C<sub>5</sub><sup>+</sup> termék t%-ban megadott értékét használtuk. A 2. és a 3. ábra az RON-O értéket mutatja a reaktorágy átlaghőmérséklete és a C<sub>5</sub><sup>+</sup> termék hozama függvényében. A találmány szerinti, B eljárás hatékonysága lényegesen jobb, mint a szakterületen korábban használt katalizátort alkalmazó, hagyományos A eljárás hatékonysága. Ezt mutatja a 2. ábrán a 78 RON-O érték eléréséhez szükséges, 32,2 °C-kal kisebb hőmérséklet szükséglet. A 2. ábrán látható, hogy a B eljárás az A eljáráshoz viszonyítva jelentékeny, 4-ig növekvő oktánszámjavulást is eredményez.

Ezek a példák egyértelműen bizonyítják, hogy a találmányunk szerint elérhető izomerizációs teljesítmény lényegesen jobb a szakterületen korábban alkalmazott katalizátort felhasználó, hagyományos eljárással elérhető izomerizációs teljesítményhez képest. Az azonos termékhozamoknál végzett összehasonlítás azt mutatja, hogy a találmányunk szerinti eljárás alkalmazása nagyobb izomerizációs hatásfokot eredményez a termék oktánszámának növekedése mellett. Ha pedig az azonos oktánszámú (pl. 78 RON) terméket hasonlítjuk össze, a találmányunk szerinti eljárás nagyobb termékhozamot eredményez.

#### SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Szénhidrogének izomerizálására alkalmas formázott katalizátor kompozíció, amely hidrogénformájú kristályos mordenitből és alumínium-oxidból álló hordozóra felvitt platinát tartalmaz, *azzal jellemezve*, hogy a katalizátor kompozíció felülete legalább 580 m<sup>2</sup>/g.

2. Az 1. igénypont szerinti formázott katalizátor kompozíció, *azzal jellemezve*, hogy a hidrogénformájú mordenitben a szilícium-dioxid tömegaránya az alumínium-oxidhoz képest legalább 16:1.

3. Az 1. igénypont szerint formázott katalizátor kompozíció, *azzal jellemezve*, hogy a hidrogénformájú kristályos mordenit koncentrációja 75–95 t% a kompozícióra vonatkoztatva.

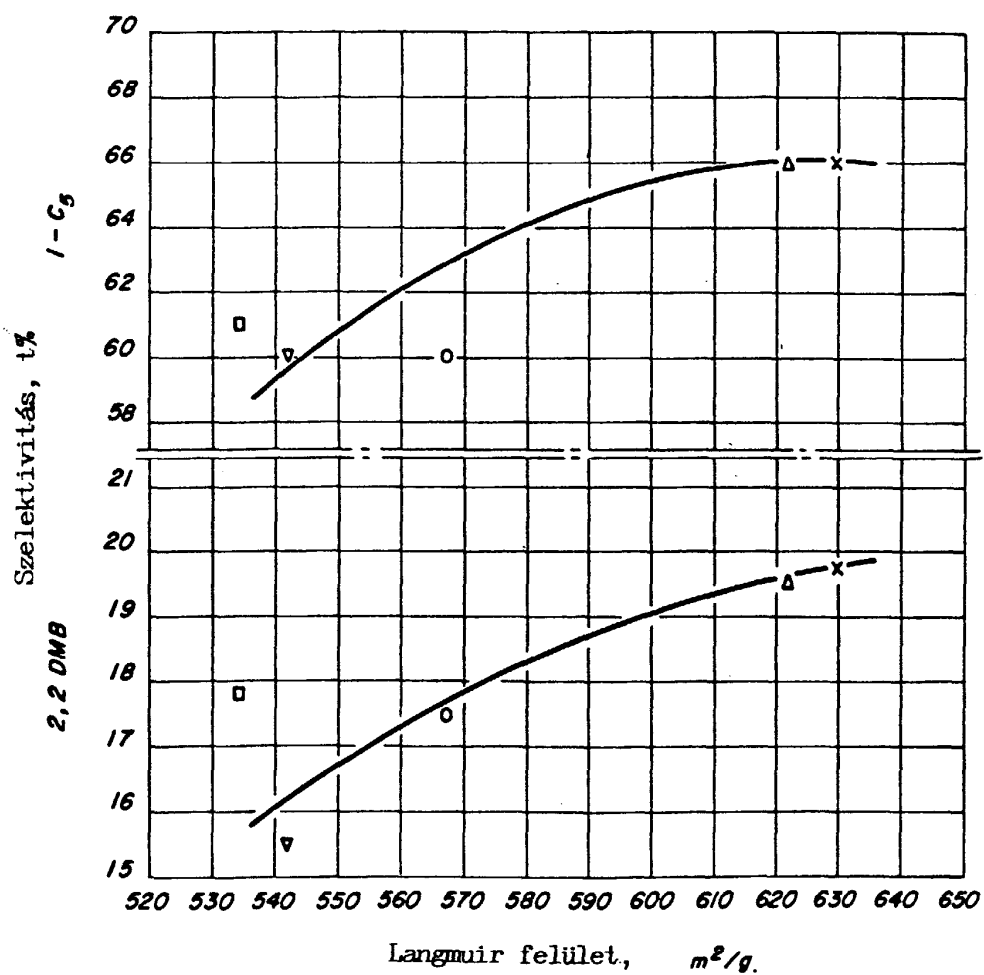
4. Eljárás 4–7 szénatomos paraffinok izomerizálására, *azzal jellemezve*, hogy az izomerizálandó szénhidrogéneket és hidrogént tartalmazó elegyet önmagában ismert izomerizációs körülmények között az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti formázott katalizátor kompozícióval érintkeztetjük.

5. A 4. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy 93–427 °C hőmérsékleten, 690–6895 kPa túlnyomáson, (0,25–5) h<sup>-1</sup>, folyadék tersebesség mellett izomerizálunk és a hidrogént és az izomerizálandó szénhidrogéneket 0,5–5 mólarányban alkalmazzuk.

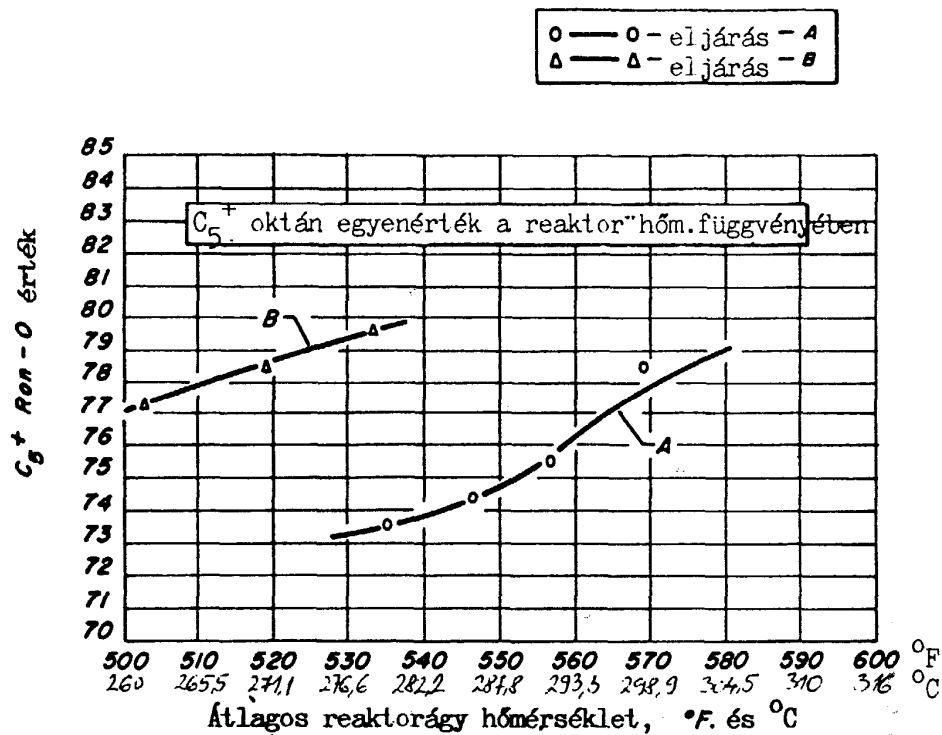
6. Eljárás 4–7 szénatomos paraffinok izomerizálására, *azzal jellemezve*, hogy olyan szénhidrogén és hidrogén tápelegyet alkalmazunk, amelyben a kén mennyisége az egyesített tápelegyre vonatkoztatva 5–200 tömeg ppm, elemi kénben.

|   |   |   |           |   |
|---|---|---|-----------|---|
| ○ | — | ○ | katalizát | A |
| □ | — | □ | "         | B |
| △ | — | △ | "         | C |
| x | — | x | "         | D |
| ▽ | — | ▽ | "         | E |

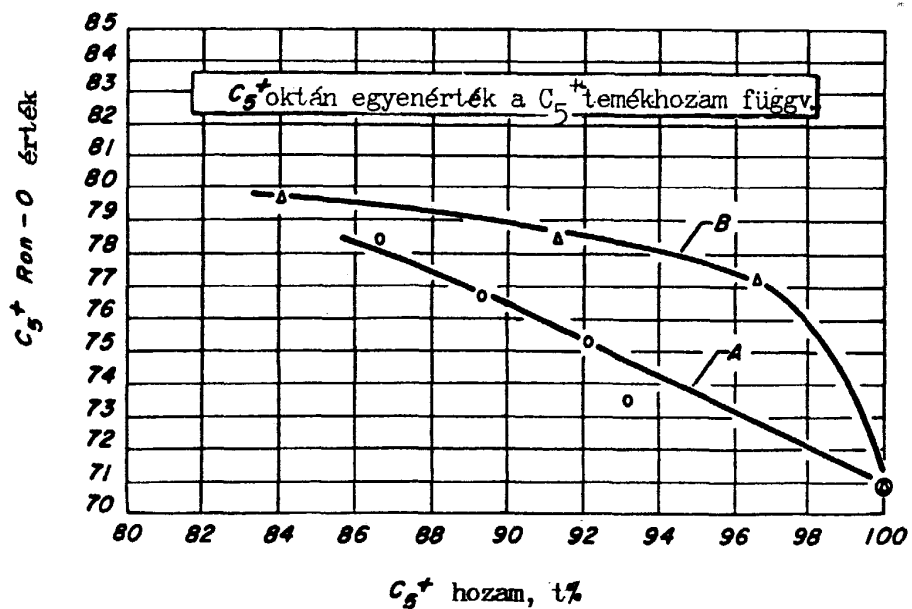
Az  $i\text{-C}_5$ -re és a 2,2-DMB-re mutatott szelektivitás  
a Langmuir felület függvényében



1. ábra



2. ábra



3. ábra