HU 0002191968

(19) Országkód

HU

MAGYAR KÖZTÁRSASÁG

MAGYAR SZABADALMI HIVATAL

# SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

219 196 B

(21) A bejelentés ügyszáma: P 94 01277
(22) A bejelentés napja: 1994. 05. 02.
(23) Módosítási elsőbbség: 1994. 07. 01.
(30) Elsőbbségi adtok:
08/055,343 1993. 05. 03. US

(51) Int. Cl.[7]

**B 01 J 23/42**
B 01 J 23/14
C 07 C 4/08

(40) A közzététel napja: 1995. 05. 29.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi Közlönyben: 2001. 03. 28.

(72) Feltalálók:
Khare, Gyanesh P., Bartlesville, Oklahoma (US)
Porter, Randall Alan, Bartlesville, Oklahoma (US)

(73) Szabadalmas:
Krupp Uhde GmbH, Dortmund (DE)

(74) Képviselő:
Schläfer László, DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft., Budapest

(54) **Eljárás dehidrogénezőkatalizátor előállítására, az eljárással előállított katalizátor, valamint eljárás alkánok dehidrogénezésére a katalizátor alkalmazásával**

KIVONAT

A találmány szerinti eljárással dehidrogénezőkatalizátort állítanak elő. Az eljárás során cink-aluminátot és adott esetben kalcium-aluminátot tartalmazó hordozót impregnálóoldatból ónvegyülettel, platinavegyülettel és karbonsavval egyidejűleg impregnálnak, és ismert módon katalizátorrá alakítják.

A találmány tárgya továbbá az eljárással előállított katalizátor, amit alkánok dehidrogénezési eljárásában alkalmaznak.

HU 219 196 B

Jelen találmány tárgya cink-aluminát-tartalmú hordozón platinát és ónt tartalmazó katalizátor, továbbá új eljárás a katalizátor előállítására és eljárás alkánok dehidrogénezésére a találmány szerinti katalizátorok alkalmazásával.

A cink-aluminát-tartalmú hordozón platinát és ónt tartalmazó dehidrogénezőkatalizátorok előállítására ismert eljárás a hordozó impregnálása platinával és/vagy ónnal oly módon, hogy a hordozót egy impregnálóoldattal érintkeztetik, mely oldat legalább egy platinavegyület vagy ónvegyület oldata. Ugyanakkor szükség lenne a dehidrogénezőkatalizátorok aktivitásának (a konverziónak) és olefinekre vonatkozó szelektivitásának javítására, továbbá a katalizátor dezaktiválódási sebességének csökkentésére.

Jelen találmány egyik célja tehát olyan cink-aluminát-hordozós, impregnálóoldatból impregnálással felvitt platinát és ónt tartalmazó dehidrogénezőkatalizátor előállítása, melynek hatékonysága alkánok dehidrogénezésében jobb, azaz a katalizátor mind aktivitását, mind olefinekre vonatkozó szelektivitását (különös tekintettel a monoolefinekre) és dezaktiválódási sebességét tekintve kedvezőbb.

A fenti célokat az alábbiakban ismertetett műszaki megoldások alkalmazásával érjük el.

A találmány tárgya egyrészt eljárás dehidrogénezőkatalizátor előállítására, mely eljárás során cink-aluminátot és adott esetben kalcium-aluminátot tartalmazó hordozót impregnálunk, ónvegyületet, platinavegyületet és karbonsavat tartalmazó oldattal. Az eljárás szerint a katalitikus hatékonyság javulását úgy érjük el, hogy egyidejűleg impregnáljuk a hordozót platinával és ónnal, oly módon, hogy a cink-aluminát-tartalmú hordozót egy ónvegyületet, egy platinavegyületet és egy karbonsavat tartalmazó oldattal érintkeztetjük.

A találmány tárgya továbbá a fent ismertetett eljárással készített dehidrogénezőkatalizátor, továbbá eljárás legalább egy 2–8 szénatomos alkán dehidrogénezésére, vízgőz jelenlétében, legalább egy alkénné.

A következő példákban bemutatjuk, hogy a találmányunk szerinti eljárással készített dehidrogénezőkatalizátorok aktivitása és olefinekre vonatkozó szelektivitása (különös tekintettel a monoolefinekre) nagyobb, dezaktiválódási sebessége pedig kisebb, mint a technika állása szerint ismert eljárásokkal előállított, összehasonlítás céljából ugyancsak bemutatott katalizátoroké.

A cink-aluminát-tartalmú hordozó előállítására jelenleg előnyösnek tekintett módszer szerint a cink-aluminátot (előnyösen szárazon, egy megfelelő malom alkalmazásával) cink-oxid és alumínium-oxid megfelelő mennyiségeinek (előnyösen körülbelül ekvimoláris mennyiségeknek) összekeverésével állítjuk elő. Keverés közben a keverékhez vizet vagy híg savat, például híg ecetsavoldatot táplálunk, a kapott nedves keveréket szárítjuk (előnyösen 150–250 °C-on), majd a száraz keveréket (előnyösen levegőn hevítve) megfelelően magas hőmérsékleten (előnyösen 750–1200 °C-on, még előnyösebben 750–1000 °C-on) megfelelő időtartamig (előnyösen 1–10 órán át) kalcináljuk, és így cink-aluminátot állítunk elő. Az alumínium-oxid bármilyen formája megfelelő lehet, lehet hidratált vagy lángban hidrolizált, de előnyösen hidratált alumínium-oxid, még előnyösebben alumínium-oxid-monohidrát, azaz böhmit vagy pszeudoböhmit. Az összekeverési lépésnél különböző adalékanyagok is bekeverhetők, például grafit és/vagy kalcium-aluminát. A kalcium-aluminát bekeverése a hordozóba különösen előnyös. A szárazkeverés, illetve az ezt követő vizes vagy savoldatos keverés időtartama a keverőberendezéstől függ, továbbá az összekevert anyagok mennyiségétől és egyéb műveleti jellemzőktől. A fent ismertetett száraz keverék vízzel nedvesíthető, és ezután extrudálható, tablettázható, granulálható vagy bármilyen más megfelelő módon kalcinálás előtt formázható. Adott esetben megfelelő kenőanyagot, például cink-acetátot lehet alkalmazni a száraz keverék feldolgozásánál.

Előállítását követően a cink-aluminátot tartalmazó hordozót egyidejűleg platinával és ónnal impregnáljuk oly módon, hogy a hordozót legalább egy platinavegyületet, egy ónvegyületet és egy karbonsavat tartalmazó impregnálóoldattal érintkeztetjük. Az érintkeztetési lépést bármilyen alkalmas módszerrel végrehajthatjuk, például úgy, hogy az impregnálóoldatot a hordozóra permetezzük, vagy a hordozót az impregnálóoldatba merítjük annyi ideig, hogy lényegében a platina és az ón teljes mennyisége az oldatból a hordozóba diffundáljon. A hordozó permetezésénél általában olyan térfogatú impregnálóoldatot használunk, mely közelítőleg megfelel a hordozó pórustérfogatának, a permetezést előnyösen egy 0,1–24 órás öregítési periódus követi, még előnyösebb, ha a periódus 0,25–1 órás, miközben a platina és az ón teljes mennyisége az oldatból a hordozóba diffundál. A hordozó impregnálóoldatba merítésekor általában 1–2-szer akkora oldattérfogatot alkalmazunk, mint az impregnálandó hordozó térfogata.

Mint a fentiekben említettük, az impregnálóoldat egy platinavegyületet, egy ónvegyületet és egy karbonsavat tartalmaz oldott állapotban, továbbá előnyösen egy szervetlen savat. Az impregnálóoldat legelőnyösebben egy vizes oldat, mely lényegében vízből, platinavegyületből, ónvegyületből, karbonsavból és szervetlen savból áll. A hordozó tömegére vonatkoztatva a platinavegyület platinatartalma, az ónvegyület óntartalma, a karbonsav és a szervetlen sav tömeg%-ban kifejezett koncentrációja a következő: előnyösen 0,05–5 tömeg%, előnyösebben 0,1–1 tömeg% platina; előnyösen 0,1–5 tömeg%, előnyösebben 0,5–2 tömeg% ón; előnyösen 1–30 tömeg%, előnyösebben 5–20 tömeg% karbonsav; előnyösen 0,1–10 tömeg%, előnyösebben 1–5 tömeg% szervetlen sav. A platinavegyület, az ónvegyület, a karbonsav és a szervetlen sav koncentrációja a megfelelő oldószerben, például vízben, nem különösen lényeges, amennyiben a komponensek oldatban maradnak, és mennyiségük a hordozó tömegéhez viszonyítva a szükséges mennyiségű.

Jelen találmány szerinti eljárásnál az impregnálóoldatból a platinát tetszés szerinti platinavegyület alkalmazásával impregnálhatjuk a hordozóra. Az alkalmas platinavegyületek körébe tartoznak a platina-kloridok,

a hexaklór-platina(IV)-sav [a hidrogén-hexakloroplatinát(IV)], az ammónium-klór-platinát, a platina-diamin-oxalát és a platina-tetramin-klorid. Különösen előnyös a hexaklór-platina(IV)-sav (chloroplatinic acid).

A karbonsavat a leírásban olyan szerves savként határozzuk meg, mely legalább egy terminális karboxilcsoportot (COOH) tartalmaz. Előnyös karbonsavak például az oxálsav, a hangyasav, az ecetsav, a citromsav és a borostyánkősav. Különösen előnyös az oxálsav.

Az alkalmas szervetlen sav lehet például hidrogén-klorid, salétromsav, kénsav, hidrogén-fluorid és foszforsav. Legelőnyösebb a hidrogén-klorid.

A különféle komponenseket az impregnálóoldatban a találmány szerinti eljárás legtágabb értelmezése szerint tetszőleges sorrendben összekeverhetjük, de legelőnyösebb, ha az impregnálóoldat előállításánál (i) először platinavegyületet és karbonsavat tartalmazó oldatot állítunk elő, majd (ii) egy második, ónvegyületet és szervetlen savat tartalmazó oldatot állítunk elő, majd a két oldatot egyesítjük. Mind az első, mind a második oldat előnyösen vizes oldat. A kapott impregnálóoldatot előnyösen 20–90 °C-ra, előnyösebben 40–60 °C-ra melegítjük közvetlenül a hordozó impregnálása előtt, abból a célból, hogy a különböző komponensek oldódását elősegítsük, továbbá hogy elősegítsük a platina és az ón diffúzióját a hordozóba.

Az impregnálást követően az impregnált hordozót előnyösen 80–250 °C-on szárítjuk, majd oxigént tartalmazó atmoszférában (például levegőben) körülbelül 400–600 °C-on kalcináljuk. A kapott kalcinált katalizátort ezután előnyösen vízzel mossuk, hogy az ionokat (például a kloridiont) eltávolítsuk, majd ezt követően a katalizátort ismét szárítjuk.

A fentiekben ismertetett módszer szerint előállított katalizátor általában a komponensek koncentrációját a katalizátor tömegére vonatkoztatva a következő összetételű: 79,85–98% cink-aluminát; 0,05–5% platina; 0,1–5% ón; és az előnyös megvalósítási mód szerint 1–20% kalcium-aluminát. Nyilvánvaló, hogy további komponensek, amelyek a katalizátor aktivitását alkánok dehidrogénezésében kedvezően befolyásolják, ugyancsak jelen lehetnek csekély mennyiségben, például Re, Au, Ag, alkálifémek és Ce. A katalizátor fajlagos felülete általában 5–100 $m^2/g$. A katalizátorszemcsék bármilyen alkalmas méretűek vagy alakúak lehetnek, lehetnek például hengeresek, gömb alakúak, granulátumszemcsék vagy lóhere alakúak.

A találmány szerinti dehidrogénezési eljárásnál betáplálásként bármilyen 2–8 szénatomos molekulájú alkán használható, például megfelelő az etán, propán, n-bután, izobután, n-pentán, izopentán és ezek keverékei. Különösen előnyös az izopentán.

Az alkánok dehidrogénezésének műveleti körülményei jól ismertek. A katalizátor kokszolódásának csökkentésére, a konverzió növelésére és a katalizátor dezaktiválódásának visszaszorítására vízgőzt alkalmaznak. A reakció-hőmérséklet lényegesen magasabb, mint a betáplált alkán normális forráspontja (légköri nyomáson), és általában 500–650 °C tartományban van, előnyösen 560–610 °C. A vízgőz: alkán(ok) mólarány a gőz-halmazállapotú betáplálásban általában (0,5:1)–(30:1) tartományban van. Előnyösen (2:1)–(10:1) tartományban. A nyomás általában légköri nyomás és 1,36 MPa túlnyomás közötti, előnyösen 136–680 kPa.

A dehidrogénezési eljárásnál a vizet és alkángőzt előnyösen előzetesen összekeverjük a kívánt mólarányban, általában előhevítjük, és átbocsátjuk a dehidrogénezőreaktoron (vagy egymással sorba vagy párhuzamosan kapcsolt két vagy több reaktoron), mely az álló katalizátorágyat tartalmazza. Az alkángőz-betáplálás (a vízgőzt nem számítva) térsebessége a dehidrogénezési folyamatban általában 100–10 000 $cm^3$ alkán/$cm^3$ katalizátor/óra, előnyösen 500–2000 $cm^3/cm^3$/óra. A vízgőz áramlási sebességét a betáplálásban megkívánt vízgőz/alkán mólarány határozza meg. Szabad oxigén lényegében nincs jelen a dehidrogénezés során, mivel az oxigénből a folyamat közben nemkívánatos szén-oxidok (CO és/vagy $CO_2$) képződnek nagyobb mennyiségben.

A dehidrogénezés során a katalizátor katalitikus aktivitását részben elveszti, részben a katalizátor felületén bekövetkező kokszképződés miatt. Amikor a katalizátor aktivitása egy meghatározott érték alá csökken (általában 6–30 óra reakcióidő után), az alkántartalmú betáplálást leállítjuk, a forró (körülbelül 500–650 °C-os) katalizátorágyon gőzből és/vagy inert gázokból (például $N_2$, Ar, He) álló öblítőgázt bocsátunk át (körülbelül 1–60 percen keresztül), és a reaktorból a szénhidrogéneket gyakorlatilag eltávolítjuk. Ezt követően a katalizátort regeneráljuk, előnyösen úgy, hogy a katalizátort megfelelő ideig szabad oxigént tartalmazó gázzal kezeljük, előnyösen levegővel hígított gőzárammal. A regenerálás hőmérséklete általában 450–750 °C, a gőz: szabad oxigén mólaránya (20:1)–(200:1). A regenerálás során a nyomás általában légköri nyomás és 15 bar közötti, előnyösen 2,4–7,8 bar. A regenerálás időtartama a regenerálás körülményeitől, továbbá az eltávolítandó kokszlerakódások mennyiségétől függ. Általában a regenerálást 0,1–5 óra időtartamon át folytatjuk, előnyösen 0,2–1 óra időtartamig. Ezután a reaktort ismét gőzt és/vagy egy inert gázt tartalmazó gázzal kiöblítjük (hogy kiűzzük az oxigént), az alkánbetáplálást újraindítjuk, és a dehidrogénezést a regenerált katalizátorkészítménnyel addig folytatjuk, amíg ismételt regenerálásra nincs szükség.

A dehidrogénezési termékelegy lényegében monoolefineket (alkéneket) tartalmaz. A melléktermékek között lehetnek CO, $CO_2$, paraffinok és diolefinek. Izopentánbetáplálásnál elsődlegesen 5 szénatomos monoolefinek, például 3-metil-butén-1, 2-metil-butén-1, 2-metil-butén-2 képződnek. Az így képződött monoolefin-szénhidrogének egymástól elválaszthatók, miután elkülönítettük őket a dehidrogénezési eljárás termékelegyének egyéb komponenseitől valamilyen alkalmas módszerrel, például frakcionált desztillációval, abszorpciós/deszorpciós eljárással vagy membránszeparációs módszerrel. Miután az el nem reagált betáplált gázt a termékelegytől lényegében elkülönítettük, visszakeringethetjük a katalizátort tartalmazó dehidrogénezőreaktorba.

Jelen találmány oltalmi körébe tartoznak az ismertetett találmány kézenfekvő módosításai és változatai is. A találmány részletesebb bemutatására szolgál a következő példa.

*Példa*

Jelen példában három különböző, különböző készítési eljárással előállított katalizátor (A, B és C katalizátor) dehidrogénezősajátosságait hasonlítjuk össze. Az A és B katalizátort a találmány szerinti C katalizátorral hasonlítjuk össze. A katalizátorok előállítását az alábbiakban ismertetjük.

*A) katalizátor* (összehasonlító katalizátor – először az ónt építjük be a hordozóanyagba, és ezután a hordozót platinavegyület vizes oldatával, platinával impregnáljuk). 939 g böhmitszerkezetű alumínium-oxidot (a Vista Chemical Company, Houston, Texas, „Dispal" márkanevű terméke), 597 g cink-oxidot (a Zinc Corporation of America, Monaca, Pennsylvania terméke), 19,5 g ón-oxidot (Harshaw Chemical Co., Cleveland, Ohio) és 150 g kalcium-aluminátot (Secar 71 Cement, a LaFarge Calcium Aluminates, Chesapeake, VA) szárazon, egy keverőmalomban 10 percen át keverünk. A száraz keverékhez 825 ml 1 térfogat%-os vizes ecetsavoldatot adagolunk keverés közben, 3 perc alatt. A kapott pasztát 200 °C-on Blue M levegőcirkuláltatásos kemencében másnapig szárítjuk. A szárított anyagot megőröljük, 0,63 mm-es nyílásméretű (30 mesh) szitán átszitáljuk, az áthulló szitafrakciót megfelelő mennyiségű vízzel lepermetezzük, hogy nedvességtartalma 10–1% legyen, a nedvesített anyag teljes tömegére számítva. A kapott anyaggal 34 g cink-sztearátot gyúrunk össze, majd egy tablettázógéppel, melyen 3,6×3,6 mm-es tabletták készítésére alkalmas présszerszám van, az anyagot körülbelül 700 N nyomóerővel tablettázzuk.

A tabletták hőmérsékletét körülbelül 6 óra alatt 843 °C-ra emeljük, és a tablettákat 843 °C-on, levegőn, 5 órán át kalcináljuk. A kalcinált tablettákra vizes hexaklór-platina(IV)-sav impregnálóoldatot permetezünk olyan mennyiségben, mely elegendő ahhoz, hogy (a katalizátor teljes tömegére számítva) körülbelül 0,6 tömeg% platina kerüljön a hordozóra. Az impregnálóoldat egyenletes eloszlatását a kalcinált tablettákon oly módon segítjük elő, hogy permetezés közben a tablettákat egy függőlegessel hegyesszöget bezáró forgókeverőben mozgásban tartjuk. Az impregnált tablettákat 150 °C-on 3 órán át szárítjuk, ezután levegőáramban körülbelül 2 °C/perc felfűtési sebességgel a hőmérsékletet 525 °C-ra emeljük, és 525 °C-on a tablettákat további 3 órán át kalcináljuk. A kloridionok minél teljesebb eltávolítására a kapott kalcinált katalizátort 3 órán át 82–99 °C-on vízzel mossuk, majd a katalizátorterméket 150 °C-os 3 órán át tartó szárítással kapjuk meg. A katalizátor körülbelül 0,6 tömeg% platinát és körülbelül 1 tömeg% ónt tartalmaz a katalizátor teljes tömegére vonatkoztatva.

*B) katalizátor* (összehasonlító katalizátor – a platinát és az ónt egyidejűleg impregnáljuk a hordozóra egy platina- és egy ónvegyületet, valamint egy szervetlen savat tartalmazó vizes oldatból). A tabletta formájú hordozó első adagjának elkészítéséhez 597 g cink-oxidot (a fentiekben ismertetett cink-oxiddal azonos), 939 g böhmitszerkezetű alumínium-oxidot (a fentiekben ismertetett alumínium-oxiddal azonos) és 150 g szemcsés kalcium-aluminátot (a kalcium-aluminát a fentiekben ismertetettel azonos), melynek szemcsemérete 0,63 mm (30 mesh) egy keverőmalomban 10 percen át szárazon keverünk. A száraz keverékhez lassan körülbelül 15 percen időtartamon át, állandó keverés közben, 825 ml 1 térfogat%-os vizes ecetsavoldatot adunk. Ezután keverés közben körülbelül 15 perc alatt 30 g nagy tisztaságú grafitot (KS–44 grafit, a Lonza Inc., Fairlawn, New Jersey) adunk a keverékhez. A kapott pasztát 200 °C-on másnapig egy Blue M légcirkulációs kemencében szárítjuk. A szárított anyagot őröljük, 0,63 mm-es nyílásméretű (30 mesh) szitán átszitáljuk, az áthulló szitafrakció nedvességtartalmát 10,51%-ra, a nedvesített anyag teljes tömegére vonatkoztatva, állítjuk be oly módon, hogy megfelelő mennyiségű vizet permetezünk rá. A kapott anyagot az A) katalizátor készítésének leírásánál ismertetett módon tablettázzuk, hőmérsékletét egy tokos kemencében, levegőn körülbelül 6 óra alatt 843 °C-ra emeljük, és 843 °C-on 5 órán át kalcináljuk.

A hordozótabletták egy másik adagját hasonló módon készítjük, mint az elsőt, annyi eltéréssel, hogy az őrléssel és szűréssel kapott anyag nedvességtartalmát 10,01 tömeg%-ra állítjuk be vízpermetezéssel, és nem 10,51 tömeg%-ra. A második adagot ezután összekeverjük az első adag hordozótablettával, és ily módon hordozótabletta keveréket állítunk elő. 210 g hordozótabletta-keveréket 150 °C-on, 2 órán át levegőn szárítunk. A B) katalizátor előállításához 100 g szárított hordozótablettát alkalmazunk az alábbiak szerint.

1,58 g hexaklór-platina(IV)-savból 25 ml vízzel oldatot készítünk. Egy másik oldatot állítunk elő 1,92 g ón-klorid-hidrát ($SnO_2 \cdot 2\ H_2O$) feloldásával 3 ml tömény sósavban (37 tömeg%-os vizes sósavoldat). A két oldatot összekeverjük, és 50 °C-ra melegítjük, ily módon előállítjuk a kívánt impregnálóoldatot. Lényegében a A) katalizátor készítésénél leírt módon az impregnálóoldatot a fent említett 100 g hordozótablettára permetezzük, így impregnált tablettákat kapunk, melyeket szobahőmérsékleten, körülbelül 30 percen át állni hagyunk. Az impregnált tablettákat ezután levegőn másnapig 150 °C-on szárítjuk, majd levegőáramban a következő program szerint kalcináljuk: hőmérsékletüket először szobahőmérsékletről 2 °C/perc sebességgel 149 °C-ra emeljük, majd 1 órán át 149 °C-on tartjuk; 149 °C-ról 2 °C/perc fűtési sebességgel 266 °C-ra emeljük a hőmérsékletet, és 2 órán át 266 °C-on tartjuk; 266 °C-ról 2 °C/perc felfűtési sebességgel 524 °C-ra emeljük a hőmérsékletet, és 5 órán át 524 °C-on tartjuk; a fűtést leállítjuk, és 3–4 órán át hagyjuk, hogy a tabletták szobahőmérsékletre hűljenek. A kapott kalcinált katalizátorból a kloridionokat alapjában véve eltávolítjuk oly módon, hogy 6 órán át körülbelül 75 l vízzel mossuk, másnapig levegőn, 150 °C-on szárítjuk, és megkapjuk a termék katalizátort. A katalizátor körülbelül 0,6 tömeg% platinát és körülbelül 1 tömeg% ónt tartalmaz a katalizátor teljes tömegére vonatkoztatva.

*C) katalizátor* (jelen találmány szerinti katalizátor – a hordozó egyidejű impregnálásával platinával, illetőleg ónnal, platinavegyületet, ónvegyületet, karbonsavat és szervetlen savat tartalmazó vizes oldat alkalmazásával). 100 g, fentiekben ismertetett szakaszos összekeveréses eljárással készített hordozótablettát használunk a katalizátor előállítására. A B) katalizátor előállítására alkalmazott, fentiekben ismertetett módszert használjuk, annyi módosítással, hogy az első oldat elkészítéséhez 15 g oxálsavat oldunk 25 ml vízben, majd hozzáadunk 1,58 g hexaklór-platina(IV)-savat, majd az oxálsav feloldódásának elősegítésére a vizes oldatot 80 °C-ra melegítjük. Az így készített első oldatot keverjük azután össze a második oldattal, és előállítjuk a B) katalizátorral kapcsolatban már ismertetett impregnálóoldatot. A katalizátorkészítmény előállításához követjük a B) katalizátornál ismertetett lépéssorozatot. A C) katalizátortermék 0,6 tömeg% platinát és körülbelül 1 tömeg% ónt tartalmaz a katalizátor teljes tömegére vonatkoztatva.

*Dehidrogénezési kísérletek.* Egy 30 cm hosszú, 2,5 cm átmérőjű laboratóriumi reaktorban izopentánt dehidrogénezünk az A), B) és C) katalizátorkészítmények alkalmazásával. Minden egyes kísérletnél a reaktorba egy körülbelül 25–35 mm vastag katalizátorréteget (6 g) alakítunk ki, mely fölött egy 125–150 mm magas alumínium-oxid-réteg és mely alatt egy körülbelül 25 mm magas alumínium-oxid-réteg helyezkedik el.

Cseppfolyós izopentánt párologtatunk el, és 24 $cm^3$/óra áramlási sebességgel izopentánt vezetünk a reaktorba, továbbá 25,2 $cm^3$/órás áramlási sebességgel túlhevített gőzt, miáltal a reaktorban az izopentán/gőz keverékben a gőz:izopentán mólarány 6:1. A katalizátorágy hőmérséklete 580 °C, a reaktorban a nyomás 0,34 MPa. A kilépő termékgázt gázkromatográffal elemezzük.

A dehidrogénezési kísérleteket az egyes katalizátorokra ciklusszerűen végezzük el, ahol az állandó áramú folyamatot időnként levegős regenerációs lépés szakítja meg, az egyes ciklusok a fent említett hőmérsékleten és nyomáson a következő lépésekből állnak: egy regenerációs lépés, mely során a katalizátort 15 percen át 125 $cm^3$/perc áramlási sebességgel nitrogénnel öblítjük át, majd legalább 60 percen át 125 $cm^3$/perc áramlási sebességgel a katalizátorágyon levegőt bocsátunk át, ezt egy 15 perces nitrogénes katalizátoröblítés követi; egy dehidrogénezési lépésből, mely során izopentán/gőz elegyet bocsátunk át a katalitikus reaktoron körülbelül 7 órán át. Minden egyes katalizátort három ciklusban vizsgálunk. Az A), B) és C) katalizátorokra vonatkozó konverzió- és szelektivitásadatokat az 1. táblázatban mutatjuk be. A reakciótermék az egyes katalizátorokra lényegében $C_5$ monoolefin, például 3-metil-butén-1, 2-metil-butén-1 és 2-metil-butén-2, de csekély mennyiségben melléktermékként megjelenik szén-monoxid, szén-dioxid, paraffin és diolefin is. Az 1. táblázatban a konverziót a betáplálásra (az izopentánra) vonatkoztatva mol%-ban adjuk meg, a szelektivitásokat az átalakult betáplálás mol%-os összetétele adja meg. Az 1. táblázatban megadott adatok mind a három ciklusnál az 1,25 óra alatt és 4,25 óra alatt összegyűlt termékre vonatkoznak. Az 1,25 órás és a 4,25 órás adatok átlagát is megadjuk.

*1. táblázat*

Izopentán dehidrogénezése A), B) és C) katalizátorokon

| | Konverzió (mol%) | | | Olefinszelektivitás (mol%) | | | Monoolefinszelektivitás | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | A | B | C | A | B | C | A | B | C |
| *1. ciklus* | | | | | | | | | |
| 1,25 óra | NM[a] | 31,9 | 55,1 | NM | 80,6 | 91,9 | NM | 70,5 | 84,0 |
| 4,25 óra | NM | 25,2 | 49,1 | NM | 82,1 | 90,7 | NM | 68,6 | 79,9 |
| Átlag | NM | 28,8 | 51,7 | NM | 81,0 | 91,4 | NM | 68,8 | 82,3 |
| *2. ciklus* | | | | | | | | | |
| 1,25 óra | 53,0 | 41,0 | 56,8 | 88,2 | 83,1 | 91,5 | 80,6 | 73,9 | 83,5 |
| 4,25 óra | 41,3 | 31,0 | 47,3 | 88,7 | 85,6 | 91,6 | 79,2 | 72,9 | 82,7 |
| Átlag | 46,7 | 35,8 | 52,5 | 88,5 | 84,3 | 91,3 | 80,1 | 73,2 | 82,7 |
| *3. ciklus* | | | | | | | | | |
| 1,25 óra | 56,7 | 34,6 | 60,2 | 88,7 | 84,6 | 93,0 | 81,1 | 74,1 | 85,1 |
| 4,25 óra | 45,0 | 26,6 | 50,0 | 89,4 | 85,1 | 91,7 | 80,7 | 70,0 | 82,5 |
| Átlag | 50,8 | 30,7 | 55,0 | 89,1 | 84,1 | 91,8 | 81,0 | 71,5 | 83,2 |

NM[a]=nem mértük

Az 1. táblázatból kitűnik, hogy a C) katalizátoron, a találmánnyal összhangban, lényegesen magasabb a konverzió, magasabb az olefinszelektivitás és magasabb a monoolefinekre vonatkozó szelektivitás, mint az összehasonlító A) és B) katalizátorokon az izopentán dehidrogénezési reakciójában.

A 2. táblázatban a konverzió százalékos csökkenését adjuk meg a 4,25 órás százalékos konverziót az 1,25 órás százalékos konverzióhoz hasonlítva, minden egyes katalizátorra és a megfelelő ciklusokra. A konverzió csökkenése jól jelzi a katalizátorok dezaktiválódásának sebességét egy adott ciklus dehidrogénezési lépésében.

*2. táblázat*

A konverzió csökkenése az A), B) és C) katalizátorokon az 1., 2. és 3. ciklusban

| Ciklus | Konverziócsökkenés (%) | | |
|---|---|---|---|
| | A | B | C |
| 1. | ND[a] | 21 | 11 |
| 2. | 22 | 24 | 17 |
| 3. | 21 | 23 | 17 |

ND[a]=adathiány miatt nem lett meghatározva

A 2. táblázatban bemutatott adatokból jól látni, hogy minden egyes ciklusban a C) katalizátoron a konverzió kisebb mértékben csökkent, mint az összehasonlító A) és B) katalizátorokon, jelezve, hogy a C) katalizátor dezaktiválódása előnyösen lassúbb.

## SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás dehidrogénezőkatalizátor előállítására cink-aluminátot és adott esetben kalcium-aluminátot tartalmazó hordozó impregnálásával, impregnálóoldatból, ónvegyülettel, platinavegyülettel és karbonsavval, *azzal jellemezve,* hogy a hordozót ónvegyülettel, platinavegyülettel és karbonsavval egyidejűleg impregnáljuk és ismert módon katalizátorrá alakítjuk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy az impregnálóoldat egy szervetlen savat is tartalmaz.

3. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy az impregnálóoldatot egy (i) platinavegyületet és karbonsavat tartalmazó első oldat és egy (ii) ónvegyületet és szervetlen savat tartalmazó második oldat egyesítésével állítjuk elő.

4. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a karbonsav oxálsav, a szervetlen sav hidrogénklorid.

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a platinavegyület hexaklór-platina(IV)-sav és az ónvegyület ón(II)-klorid.

6. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a platinavegyületből származó platina, az ónvegyületből származó ón, a karbonsav és a szervetlen sav mennyisége az oldatban a hordozó tömegére vonatkoztatva: 0,05–5% platina; 0,1–5% ón; 1–30% karbonsav; és 0,1–10% szervetlen sav.

7. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy az impregnálóoldat vizes oldat.

8. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy az impregnálóoldat vizes oldat.

9. A 8. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a karbonsav oxálsav, a szervetlen sav hidrogénklorid, az ónvegyület ón(II)-klorid és a platinavegyület hexaklór-platina(IV)-sav.

10. A 9. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy hordozóként kalcium-aluminátot is tartalmazó hordozót alkalmazunk.

11. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy az eljárás további lépéseiben az impregnálóoldattal érintkeztetett hordozót szárítjuk, majd az így kapott szárított, impregnált hordozót oxigéntartalmú atmoszférában 400–600 °C hőmérsékleten kalcináljuk.

12. A 11. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a szárítást 80–250 °C hőmérsékleten végezzük.

13. A 11. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy az eljárás további lépéseiben a kapott kalcinált, impregnált hordozót, a kloridionok eltávolítására, vízzel mossuk, majd a kapott mosott katalizátort szárítjuk.

14. A 10. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a dehidrogénezőkatalizátor 79,85–98 tömeg% cink-aluminátot, 0,05–5 tömeg% platinát, 0,1–5 tömeg% ónt és 1–20 tömeg% kalcium-aluminátot tartalmaz.

15. Dehidrogénezőkatalizátor, *azzal jellemezve,* hogy az 1. igénypont szerinti eljárással van előállítva.

16. A 15. igénypont szerinti dehidrogénezőkatalizátor, *azzal jellemezve,* hogy a 6. igénypont szerinti eljárással van előállítva.

17. A 15. igénypont szerinti dehidrogénezőkatalizátor, *azzal jellemezve,* hogy a 10. igénypont szerinti eljárással van előállítva.

18. Eljárás legalább egy, 2–8 szénatomos alkán dehidrogénezésére legalább egy alkénné vízgőz és katalizátor jelenlétében, amely katalizátor impregnálóoldatból ónvegyülettel, platinavegyülettel és karbonsavval impregnált cink-aluminát- és adott esetben kalcium-aluminát-tartalmú hordozót tartalmaz, *azzal jellemezve,* hogy olyan katalizátort alkalmazunk, amelynek hordozója ónvegyülettel, platinavegyülettel és karbonsavval egyidejűleg impregnált.

19. A 18. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy az impregnálóoldat szervetlen savat is tartalmaz.

20. A 19. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy az impregnálóoldatot egy (i) platinavegyületet és karbonsavat tartalmazó első oldat és egy (ii) ónvegyületet és szervetlen savat tartalmazó második oldat egyesítésével állítjuk elő.

21. A 19. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a karbonsav oxálsav és a szervetlen sav hidrogén-klorid.

22. A 18. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a platinavegyület hexaklór-platina(IV)-sav és az ónvegyület ón(II)-klorid.

23. A 18. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a platinavegyületből származó platina, az ónvegyületből származó ón, a karbonsav és a szervetlen sav mennyisége az oldatban a hordozó tömegére vonatkoztatva és tömeg%-ban kifejezve: 0,05–5 tömeg% platina; 0,1–5 tömeg% ón; 1–30 tömeg% karbonsav; és 0,1–10 tömeg% szervetlen sav.

24. A 18. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy az impregnálóoldat vizes oldat.

25. A 19. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy az impregnálóoldat vizes oldat.

26. A 25. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a karbonsav oxálsav, a szervetlen sav hidrogén-klorid, az ónvegyület ón(II)-klorid és a platinavegyület hexaklór-platina(IV)-sav.

27. A 26. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a hordozó kalcium-aluminátot is tartalmaz.

28. A 18. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a dehidrogénezést 500–650 °C hőmérsékleten hajtjuk végre, a vízgőz és az említett alkán mólaránya (0,5:1)–(30:1).

29. A 18. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy az említett legalább egy alkán izopentán.

30. A 29. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a legalább egy alkén, mely a folyamatban képződik, 3-metil-butén-1, 2-metil-butén-1 és 2-metil-butén-2.

31. A 27. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a hordozó 1–20 tömeg% kalcium-aluminátot tartalmaz.

32. A 18. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy az impregnálóoldat és hordozó érintkeztetésével képződött anyagot szárítjuk, majd az így kapott szárított anyagot oxigéntartalmú atmoszférában 400–600 °C hőmérsékleten kalcináljuk.

33. A 32. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a szárítást 80–250 °C hőmérsékleten végezzük.

34. A 32. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a kapott kalcinált anyagot a kloridionok eltávolítására vízzel mossuk, majd a kapott mosott anyagot szárítjuk.

35. A 18. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a katalizátor 79,85–98 tömeg% cink-aluminátot, 0,05–5 tömeg% platinát, 0,1–5 tömeg% ónt és 1–20 tömeg% kalcium-aluninátot tartalmaz.

36. A 28. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy 560–610 °C hőmérsékletet és (2:1)–(10:1) mólarányt alkalmazunk.

37. A 28. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a dehidrogénezés folyamán 0–1,36 MPa túlnyomást és az alkán esetében 100–10 000 $cm^3$ alkán/$cm^3$ katalizátor/óra térsebességet alkalmazunk.

38. A 37. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy alkánként etánt, propánt, n-butánt, izobutánt, n-pentánt, izopentánt vagy ezek elegyét alkalmazzuk.