



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

263400

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

B 01 J 23/54,

B 01 J 21/12

C 07 C 5/02

(22) Prihlášené 14 08 87

(21) PV 5990-87.T

(40) Zverejnené 16 09 88

(45) Vydané 14 07 89

(75)

Autor vynálezu

BARTA STANISLAV ing., KOPERNICKÝ IVAN ing. RNDr. CSc., BUČKO MILOŠ ing.,
KRIVULKA IVAN ing., HATINA SLAVOMÍR ing., KREMPASKÝ BOHDAN ing.,
SKALÁK PAVOL ing., CHAMILA JÁN, JANEK LADISLAV, BRATISLAVA

(54) Katalyzátor pre selektívnu hydrogenáciu acetylénov a diénov

Katalyzátor pre selektívnu hydrogenáciu acetylénov a diénov v uhľovodíkových frakciách C₂ a C₄ pracujúci s vysokou selektivitou hydrogenácie na alkény. Katalyzátor je výhodný pre hydrogenáciu metylacetylénu a propadiénu v pyrolýznych C₃ frakciách alebo pre hydrogenáciu zbytkového butadiénu v n-buténoch, kde umožňuje 95 % konverziu diénov a acetylénov pri selektivitě 85 až 90 % na tvorbu alkénov. Katalyzátory na rozdiel od doteraz známych katalyzátorov pre selektívne hydrogenácie využívajú špecificky upravené zeolity neobsahujúce kyslé centrá, pričom majú vysoký špecifický povrch s min. obsahom drahého kovu.

Vynález sa týka výroby katalyzátora pre selektívnu hydrogenáciu acetylénu, metylacetylénu, propadiénu, butadiénu a vinylacetylénu, divinylacetylénu v ich zmesiach s alkénmi a alkánmi C_2 , C_3 a C_4 uhľovodíkov. Katalyzátorové sústavy obsahujú prvky VIII. skupiny, prvky vzácnych zemín, kryštalické zeolity a využívajú sa buď samotné alebo v zmesi s inertným materiálom.

Selektívna hydrogenácia acetylénových a dienických uhľovodíkov v zmesi s alkénmi a alkánmi prebieha za použitia katalyzátorov, ktoré podstatne rýchlejšie hydrogenujú acetylény a diény ako alkény. Viacnenasýtené uhľovodíky, acetylény a diény je treba plne odstraňovať a pritom ich hydrogenovať tým spôsobom, aby z nich vznikali prevažne alkény.

V anglickom patente 968 337 patentuje firma Bayer hydrogenáciu metylacetylénu a propadiénu v C_3 frakcii. Hydrogenácia sa robí v tekutej fáze v rúrkovom reaktore za použitia katalyzátora pozostávajúceho z oxidu hlinitého impregnovaného paládiom. Používané katalyzátory majú nízky špecifický povrch max. $10 \text{ m}^2/\text{g}$.

Francúzsky patent 363 374 firmy Shell chráni spôsob hydrogenácie C_4 a C_5 uhľovodíkových frakcií obsahujúcich acetylenické uhľovodíky za použitia katalyzátorov pozostávajúcich z Pd nanesenom na makroporéznom nosiči s nízkym povrchom.

Francúzsky patent 1 370 445 firmy Chemische Werke Hüls chráni spôsob hydrogenácie acetylénových a diénových uhľovodíkov, za použitia chromanu medi.

V patente NSR 2 107 568 firmy IPP sa chráni selektívna hydrogenácia zmesi uhľovodíkov obsahujúcich 3 až 10 uhlíkov v molekule a obsahujúcich viacnenasýtené zlúčeniny dvojstupňovou hydrogenáciou. Zmes vstupujúca do prvého reaktora obsahuje 0,5 až 3 % nenasýtených dienických a acetylenických uhľovodíkov. V druhom stupni sa došisťujú diény na obsah niekoľko desiatok ppm.

V NSR patente 2 319 812 chráni výskumný ústav syntetických alkoholov a organických produktov, spôsob čistenia plynov obsahujúcich acetylén alebo jeho homológy a diény hydrogenáciou, pritom sa prúd uhľovodíkov obsahujúcich acetylény a diény prebubláva cez vrstvu alifatických alkoholov alebo karbonylových zlúčenín, alebo derivátov mastných kyselín takou rýchlosťou, aby sa katalyzátorové častičky udržali v suspenzii.

Katalyzátor pozostáva z oxidu uhlinitého, oxidu zirkoničitého a kovov zo skupiny platiny.

Americký patent 3 804 916 chráni spôsob hydrogenácie acetylénov, diénov v prúde alkénov a vyznačuje sa tým, že katalyzátor pozostáva z grafitu, na ktorom sú zakotvené kovy - Ni, Pd alebo Pt.

Československý patent 225 435 popisuje spôsob hydrogenácie pyrolýznej C_3 - frakcie v zmesi s pyrolýznym vodíkom, za použitia katalyzátora obsahujúceho ako aktívne zložky kovy VIII. skupiny, zvlášť Pd nanesené na nosiči - aktívnom oxide hlinitom, pri teplotách 50 až 250°C a tlaku 2 až 6 MPa, pričom sa kvapalné produkty zo selektívnej hydrogenácie čiastočne recirkulujú.

NSR patent 1 919 336 firmy Engelhart chráni hydrogenáciu acetylenických zlúčenín z prúdu alkénov pri teplote 0 až 300°C , tlaku 0,035 až 5,2 MPa, pričom sa pracuje s objemovou rýchlosťou 50 000 až 4 000 000 za použitia katalyzátora na báze alumíny a obsahom Pd do 10 % hm.

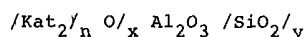
NSR patent 3 010 289 firmy VSB Otto Grotewol Böhlen chráni spôsob katalytickej hydrogenácie tekutej C_3 - frakcie v rúrkovom reaktore, pričom katalyzátor pozostáva z dvoch vrstiev, z ktorých jedna obsahuje 0,5 až 5 % Pd a do 5 % Ag, Cu, Ei, Fe, Cr, W, Zn ako promótorov na makroporéznom alumíniumoxidovom nosiči so špecifickým povrchom $50 \text{ m}^2/\text{g}$, druhá vrstva katalyzátora obsahuje 0,1 až 1 % Pd na nosiči so špecifickým povrchom $25 \text{ m}^2/\text{g}$, pričom viac ako 50 % objemov pórov pripadá na póry väčšie ako 50 nm.

Podľa predmetného vynálezu sa pripravujú katalyzátory nielen s vysokou aktivitou a produktivitou, ale aj selektivitou v širokom rozmedzí zaťaženia katalyzátora. Základným rysom prípravy katalyzátorov podľa tohto vynálezu je vypracovanie katalytického systému, na ktorom sa podstatne rýchlejšie a pevnejšie adsorbujú dienické a acetylenické látky a súčasne sa podstatne rýchlejšie hydrogenujú ako olefinické a parafinické uhlovodíky, a na ktorom nedochádza k vedľajším reakciám diénov a acetylénov, zvlášť polymerizačnými reakciami.

Vynález uvádza katalyzátor pre selektívnu hydrogenáciu acetylénu, mtylacetylénu a propadiénu, butadiénu a C_4 acetylénov obsiahnutých v pyrolýznych frakciách C_2 , C_3 , a C_4 uhlovodíkov, pričom katalyzátor obsahuje kryštalické zeolity s výhodou zeolit typu NaY pasivovaný prvkami alkalických kovov, prvok VIII. skupiny, najmä Pd a Ni s promótorom na báze vzácnych zemín, s výhodou Ce. Vlastnosťou tohto katalyzátora je vysoká rýchlosť hydrogenácie acetylénových a dienických uhlovodíkov v porovnaní s alkénmi, nízka aktivita pre tvorbu polymérov, nízka tvorba uhlíkatých usadenín a dlhá životnosť. Uvedené katalyzátory sú odolné tepelným nárazom a majú vysokú mechanickú pevnosť. Zistilo sa ďalej, že pre selektívnu hydrogenáciu acetylénov a diénov z pyrolýznych C_2 - C_4 frakcií alebo frakcií získaných z katalytického kraku alebo z frakcií získaných dehydrogenáciou etánu, propánu a butánu, je výhodné použiť katalyzátory pripravené z vyššie uvedených komponent. Prvky VIII. skupiny a prvky vzácnych zemín sa vnášajú impregnáciou, prípadne iontovou výmenou na zeolity s výhodou na zeolit typ NaY pasivovaný alkalickým kovom do neutrálnej reakcie. Pre prípravu katalyzátorov používané zeolity, ako aj na ich báze pripravené katalyzátory, majú na rozdiel od doteraz známych katalyzátorov pre selektívnu hydrogenáciu vysoký špecifický povrch rádovo 300 až 600 m^2/g . Zeolity sa pripravujú pre impregnáciu alebo výmenu iontov, buď bez spojiva - pričom sa formujú zeolity v gélovitom stave do formy valčekov, guľôčiek a po kryštalizácii a žíhaní sa znova neutralizujú najlepšie s roztokmi alkalických kovov, alebo sa práškové vykryštalizované zeolity spájajú pojidlami ako sú hallozyt, bentonit, íly a po žíhaní sa znova neutralizujú alkalickými kovmi.

Vynález sa týka procesu, pri ktorom sa vnášajú soli Pd, Ni, Cr a Pt, ako aj soli vzácnych zemín na tvarovaný zeolit bez pojidla alebo s pojidlom neutralizovaným alkalickým kovom. Pri vnášaní Ni s Cr na prípravu katalyzátora, či už do štruktúry zeolitu, alebo nanosením na povrch, tento sa dostáva do aktívnej formy vyhrievaním na teplotu do 450 až 500 $^{\circ}C$ v oxidačnej atmosfére a následnou reakciou v atmosfére vodíka. Obdobne sa aktivujú aj katalyzátory v kombinácii Pd s Ni alebo Ni s Cr. Pri vnášaní Pt alebo Pd sa tieto spracujú v atmosfére vodíka alebo redukciou hydrazínhydrátom. Soli vzácnych zemín sa ako aktivátory vnášajú do katalyzátora pred nanášaním prvku VIII. skupiny alebo spolu s prvkami VIII. skup.

Používaný kryštalický zeolit je charakterizovaný obecným vzorcom



v ktorom kat je ión alkalického kovu - sodíka, draslíka, rubídia, alebo cézia a/alebo dvojmocný kation horčíka, vápnika, zinku, niklu, paládia a/alebo trojmocný kation céru, lantánu, chrómu, n je celé číslo 1-3, x je 0,6-1,8, y je 1-50.

S výhodou sa používa zeolit typu NaY, v ktorom kat je sodíkový ión, x je 0,9-1,1 a y je 4-6, alebo zeolity typu ZSM v ktorých kat je taktiež sodíkový ión, x je 0,9 až 1,1 a y je 20-30.

Syntetické zeolity sa dajú pripraviť reakciou vodorozpustných silikátov, sólu SiO_2 s vodným roztokom aluminátov alkalických kovov. Zrážaním pripravené alkalické aluminosilikáty vo vodnej suspenzii sa môžu odfiltrovať, vysušiť a formovať, potom vo formovanom tvare kryštalizovať, buď v odfiltrovanom matečnom roztoku, alebo vo vodnom roztoku hydroxidom alkalického kovu o koncentrácii 2-10 % hmot. pri teplote 50-200 $^{\circ}C$, alebo sa zrážaním pripravená vodná suspenzia aluminosilikátov kryštalizuje priamo ohriatím na teplotu 50-200 $^{\circ}C$ a po odfiltrovaní a sušení sa získava práškový kryštalický aluminosilikát. V oboch prípadoch sa kryštalické aluminosilikáty premývajú vodou najvýhodnejšie do pH=9.

Práškový aluminosilikát je nutné formovať pridaním pojiva ako je halloysit, bentonit a pod. Premyté zeolity sa sušia a žihajú pri teplote 50-70 °C, s výhodou pri 100-650 °C, pričom obsah viazanej vody sa v zeolite pohybuje od 2-30 % po vysušení a vyžíhaní.

Zeolity pred nanášaním aktívnych kovov je výhodné neutralizovať a blokovať všetky kyslé centrá opracovaním vodnými roztokmi solí a hydroxidov alkalických kovov pri teplote 20-150 °C. Ak sa používa zeolit, ktorý sa formuje za použitia pojidla ako je bentonit, halloysit, kaolín a iné íly, potom sa pasivácia robí vždy po žíhaní, aby sa neutralizovali aj kyslé centrá vznikajúce pri kryštalizácii pojidiel.

Vynález sa vzťahuje na prípravu katalyzátora pre selektívnu hydrogenáciu za použitia solí kovov VIII. skupiny a vzácných zemín, ktoré sa vnášajú na formované zeolity alebo práškové zeolity spájané halloysitom, bentonitom alebo kaolínom a ktoré sa prednostne po žíhaní neutralizujú soľou alkalického kovu a nakoniec formujú. Tiež sa týka procesu pri ktorom sa nanášajú soli Ni, Cr, Pd a Pt na vytvarovaný zeolit bez pojiva alebo s pojivom, neutralizovaný alkalickým kovom. Prednostne sa v procese využíva spôsob pri ktorom sa po nanesení roztokov solí prvkov VIII. skupiny a solí vzácných zemín katalyzátor vyhrieva na teploty 100 až 150 °C, aby sa odstránilo rozpúšťadlo a prípadne sa soli previedli na oxidy. Množstvo Pt alebo Pd v katalyzátorovej sústave sa môže pohybovať v rozmedzí 0,001-2 % hmot. Množstvo Ni a Cr sa môže meniť od 1 do 50 % hmot., množstvo vzácných zemín sa pohybuje od 0,001 do 5 % hmot.

Kryštalické zeolity, prednostne typu Y obsahujú 9 mól vody, pričom nie je na závädu aj vyšší obsah vody. Molárny pomer $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ sa môže pohybovať v rozmedzí 1:50, výhodne sa používajú zeolity s obsahom $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ molárne 1:4-6. Množstvo pojidla v zeolite pre formovanie, t.j. halloysitu, bentonitu, kaolínu alebo ílu sa počíta na hmotnosť zeolitu a pohybuje sa v rozmedzí 10-30 % hmot.

Pre prípravu katalyzátorov sú zvlášť vhodné zeolity bez pojidiel vo forme guľôčiek o veľkosti 1-3 mm alebo vo forme extrudátov o priemere 1-3 mm a dĺžke 2-3 mm. Katalyticky aktívne kovy sa nanášajú na tvarovaný a neutralizovaný zeolit vo forme rozpustných solí, ktoré sa rozstrekujú alebo do ktorých sa zeolit ponorí. Nastrekovanie alebo ponáranie nosiča je kontrolované, takže žiadané množstvo aktívneho kovu sa dostane na nosič.

Aj keď katalytická sústava sa označuje ako zmes kovov prvkov VIII. skupiny a kyslíčnikov Ni, Cr a vzácných zemín v kombinácii so zeolitmi s výhodou typu NaY, je treba konštatovať, že chemická väzba môže byť rôzna. Ni a Pd alebo vzácne zeminy Ce, Na môžu byť viazané v mriežke zeolitu, alebo môžu byť len nanesené na zeolit. Môžu sa vyzrážať z mriežky zeolitu vo forme oxidov alebo oxidy môžu vznikáť rozpadom solí.

Množstvo aktívnych kovov na zeolite sa volí v určitých rozmedziach, pričom sa mení aktivita a selektivita katalyzátorov. Všeobecne množstvo aktívneho kovu Pd alebo Pt sa mení v rozsahu 0,001-2 % v závislosti od reakčných podmienok, zloženia a množstva acetylénov alebo diénov, ktoré sa majú v C_2 , C_3 alebo C_4 frakcii hydrogenovať. Použitie zeolitov umožňuje získať aktívne katalyzátory i s obsahom paládía alebo platiny v množstve 10 ppm.

Zloženie zeolitu ako nosiča je veľmi dôležité. Jeho kvalita určuje nielen aktivitu a selektivitu, ale aj dobu medzi jednotlivými regeneráciami, ako aj možnosť zachovania katalytických vlastností po regenerácii uhlíkatých látok. Tieto sa odstraňujú z lôžka katalyzátora pri teplote do 650 °C oxidačnou regeneráciou po ktorej je nutné katalyzátor znova redukovať.

Zloženie katalyzátora podľa tohto vynálezu je efektívne vo veľmi širokom rozsahu koncentrácií pre selektívnu hydrogenáciu acetylénu na etylén, metylacetylén a propadién na propylén, butadién a C_4 acetylénov na n-butény a môžu sa výhodne použiť aj pri obsahu acetylénov a diénov 35-40 % hmot. vo frakcii, ale tiež pri obsahu nižšom ako 10 ppm. Teplota pri selektívnej hydrogenácii nad týmito katalyzátormi sa môže meniť od -20 do 300 °C, tlak od 0,1 do 4 MPa a koncentrácia acetylénov a diénov vo vstupnej surovine od 0,001 do 60 % hmot.

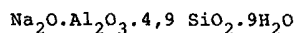
Proces selektívnej hydrogenácie za použitia katalyzátorov podľa tohto vynálezu sa robí v kvapalnej, plynnej alebo zmiešanej fáze, buď v reaktoroch rúrkových, z ktorých sa reakčné teplo pri selektívnej hydrogenácii odvádza rôznymi médiami ako je voda, vodná para, uhľovodíky alebo iné látky, alebo v adiabaticky pracujúcich reaktoroch, z ktorých sa reakčné teplo odvádza vlastnou reakčnou zmesou.

Zistilo sa, že katalyzátory podľa tohto vynálezu je možné pre zlepšenie odvodu tepla miešať výhodne s inertným materiálom, ako je napr. korund a v reakciách s vysokým vývinom tepla využívať tohto nového spôsobu selektívnej hydrogenácie.

V nasledujúcich príkladoch sa uvádza príprava katalyzátorov pre selektívnu hydrogenáciu acetylénov a diénov na alkeny. Tieto príklady ilustrujú prípravu katalyzátorov, ale neobmedzujú tento vynález.

P r í k l a d 1

Vodný roztok hlinitanu sodného, ktorý sa pripraví rozpúšťaním 582 kg hydroxidu hlinitého v 2 142 g vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentrácii 40,1 % pri teplote 95 °C, sa po ochladení dávkoval čerpadlom nepretržite do zmenšovacej nádoby opatrenej miešadlom, do ktorej sa druhým čerpadlom dávkoval roztok sólu kyslíčnika kremičitého o koncentrácii SiO_2 25,4 % v množstve 8 732,0 g. Reakčná zmes sa viedla do zásobníka, odtiaľ sa čerpala získaná gélovitá zrazenina na filter. Filtračný koláč sa sušil na obsah cca 40 % vody a formoval sa pretláčaním na valčeky o $\varnothing$ 1,5 mm a dĺžke 2-3 mm. Formovaný gél sa spravovával s 5 %-ným hydroxidom sodným, ktorý cirkuloval cez formované valčeky pri teplote 90 °C po dobu 24 h. Po vypustení lúhu a premytí destilovanou vodou sa získaný kryštalický aluminosilikát sušil pri teplote 100-120 °C a žihál pri teplote 600 °C. Získaný aluminosilikát mal zloženie:



a svojou kryštalickou štruktúrou odpovedal zeolitu typu NaY. Získalo sa 2 300 g aluminosilikátu, ktorý sa ďalej napájal vodným roztokom chloridu paládnateho. Časť - 1 150 g (1a) sa napojilo vodným roztokom obsahujúcim 33,3 g PdCl_2 . Ďalšia časť katalyzátora 1 150 g (1b) sa napojila vodným roztokom PdCl_2 , ktorý obsahoval 0,191 g PdCl_2 .

Po napojení s PdCl_2 sa katalyzátor (1a) aktivoval v reaktore opatrenom elektrickým ohrevom, v ktorom sa postupne pri stúpaní teploty o 70-100 °C za h vyhriat v prúde vodíka na teplotu 400 °C. Po ochladení sa umiestnil katalyzátor do rúrkového reaktora temperovaného vodou. (Katalyzátor mal špec. povrch 450 m^2 (g)).

Pre testovanie hydrogenačnej aktivity a selektivity sa použila surovina obsahujúca hmotnostne 35,9 % C_3H_3 , 38,2 % C_3H_6 , 14,4 % propadiénu, 12,8 % metylacetylénu a 0,7 % C_4 uhľovodíkov.

Testy sa robili za atmosférického tlaku, dávkovaní suroviny 6 000-24 000 obj. suroviny (počítané ako plyn pri 20 °C a tlaku 0,1 MPa) na objem katalyzátora za hodinu, molárnom pomere $\text{H}_2:\text{C}_3\text{H}_4=1,1-1,2$ a teplote 60 °C. Za uvedených podmienok sa dosiahla konverzia metylacetylénu 83-90 % hmot. k propadiénu 83-89 % hmot., pričom selektivita na tvorbu propylénu bola 80-85 % mol.

Aktivácia katalyzátora (1b) sa robila obdobným spôsobom. Katalyzátor po ochladení mal špecifický povrch 500 m^2/g . Testy aktivity sa urobili pri zatažení 6 000 obj. suroviny/objem katalyzátora za h, teplote 60 °C mol. pomere $\text{H}_2:\text{C}_3\text{H}_4=1,1$ a tlaku 0,6 MPa.

Používaná surovina mala rovnaké zloženie ako je uvedené u katalyzátora (1a). Za uvedených podmienok sa získali konverzie propadiénu 95,8 % a metylacetylénu 96 %, pri selektivite tvorby propylénu 87 %.

P r í k l a d 2

Príprava zeolitu bola obdobná ako je uvedená v príklade 1b vrátane nanášania PdCl_2 v množstve 0,191 g na 1 150 g zeolitu. Po nanosení PdCl_2 a vysušení sa nanášalo 700 ml vodného roztoku dusičnanu ceričito-amonného obsahujúceho 3,5 g $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{NO}_3)_4$. Aktivácia sa urobila rovnakým spôsobom ako je uvedené v príklade 1. Katalyzátor po aktivácii mal špecifický povrch $520 \text{ m}^2/\text{g}$. Testoval sa na hydrogenačnú aktivitu za použitia rovnakej suroviny, ako je uvedené v príklade 1.

Pri zaťažení 6 000 obj. suroviny/obj. katalyzátora za h, teplota 60°C , mol. pomere $\text{H}_2:\text{C}_3\text{H}_4=1,1$, tlaku 0,7 MPa bola konverzia propadiénu 97 % a metylacetylénu 90 %, pri selektivitve na tvorbu propylénu 91 %.

P r í k l a d 3

Vodný roztok hlinitanu sodného sa pripravil obdobným spôsobom, ako je uvedené v príklade 1.

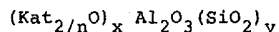
2 724 g tohto roztoku sa zmiešalo s 8 732 g roztoku sólu kysličníka kremičitého o koncentrácii SiO_2 25,4 %. Vytvorená gelovitá zrazenina sa nechala 24 h pri teplote 98°C kryštalizovať. Kryštalická zrazenina sa odfiltrovala, premyla vodou do pH 0 a po vysušení sa formovala s prídavkom 20 % halloysitu. Formovanie sa robilo tým spôsobom, že sa halloysit spolu s kryštalickým zeolitom hnetol a vytvorená pasta s prídavkom vody, sa pretláčala na valčeky o $\varnothing$ 1,5 mm. Valčeky sa vysušili, vyžíhali na teplotu 650°C a po ochladení opracovali roztokom 5 %-ného hydroxidu sodného pri teplote 90°C . Získaný pasivovaný aluminosilikát mal zloženie $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ SiO}_2 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$.

K 1 370 g pasivovaného zeolitu vo forme valčiek sa pridal vodný roztok octanu nikelnatého obsahujúceho 320 g $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$. Po napojení sa valčeky sušili pri 120°C znova napájali vodným roztokom obsahujúcim 26 g CrO_3 . Po napojení sa katalyzátor vysušil pri 120°C , vyhrial na teplotu 400°C v oxidačnej atmosfére a aktivoval vodíkom pri 400°C . Katalyzátor mal špecifický povrch $400 \text{ m}^2/\text{g}$. Testoval sa na hydrogenačnú aktivitu a selektivitu za použitia C_4 frakcie obsahujúcej 2,5 % hmot. butadiénu, 76 % n-butánov a 21,5 % n + i-butánu.

Pri teplote 20°C , molárnom pomere $\text{H}_2:\text{C}_4\text{H}_6=1,05$ a dávkovaní 25 objemov kvapalnej C_4 frakcie/objem katalyzátora za h sa znížil obsah butadiénu na 0,01 % pričom obsah n-buténov sa zvýšil na 78,43 %, t.j. selektivita hydrogenácie bola 97,5 % na tvorbu n-buténov pri konverzii butadiénu 96 %-nej.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Katalyzátor pre selektívnu hydrogenáciu acetylénov a diénov za prítomnosti alkénov a alkánov v uhľovodíkových frakciách obsahujúcich 2 až 4 uhlíkové atómy, alebo v ich zmesiach a v prítomnosti vodíka, vyznačujúci sa tým, že katalyzátor pozostáva zo syntetického kryštalického zeolitu obecného vzorca



v ktorom kat je ión alkalického kovu sodíka, draslíka, rubídia, cézia a/alebo dvojmocný kation horčíka, vápnika, zinku, niklu, paládia a/alebo trojmocný kation céru, lantánu, chrómu, n je celé číslo 1-3, x je 0,6-1,8, y je 1-50, s výhodou zeolit v ktorom kation je sodíkový ión, x je 0,9-1,1 a y je 4-6 s obsahom paládia a/alebo platiny v množstve 0,000 1-2 % hmot. a/alebo niklu v množstve 1-20 % hmot. a/alebo prvku vzácnych zemín s výhodou céru v množstve

0,001-5 % hmot., pričom použitý kryštalický zeolit je tvarovaný na čiastočky priamo z gélov pred kryštalizáciou, alebo práškovitý kryštalický zeolit sa formuje za prítomnosti halloysitu, bentonitu, ktorých množstvo počítané na zeolit je 10-45 % hmot.

2. Katalyzátor podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že sa do katalyzátorovej sústavy soli paládia, platiny, niklu, chrómu a vzácnych zemín vnášajú do štruktúry kryštalických aluminosilikátov výmenou iónov, alebo nanosením na povrch.

3. Katalyzátor podľa bodu 1 a 2 vyznačujúci sa tým, že sa kyslé centrá v tvarovaných čiastočkách kryštalického zeolitu alebo v čiastočkách zeolitu spájaného halloysitom, bentonitom blokujú prídavkom hydroxidov alkalických kovov pri teplote 20 až 120 °C.