

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

89672

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 25.08.70 (P. 142869)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 05.04.73

Opis patentowy opublikowano: 30.08.1977

MKP C07c 5/18
B01j 11/00

Int. Cl.² C07C 5/32
B01J 23/40

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Universal Oil Products Company
Des Plaines (Stany Zjednoczone Ameryki)

Katalizator do odwodorniania węglowodorów

Przedmiotem wynalazku jest katalizator stosowany do odwodorniania zdolnych do odwodornienia węglowodorów w celu otrzymania produktu zawierającego taką samą ilość atomów węgla, lecz mniejszą ilość atomów wodoru. Katalizator zwłaszcza stosuje się do odwodornienia normalnych węglowodorów parafinowych, zawierających 2–30 atomów węgla w cząsteczce do odpowiednich normalnych monoolefin, przy czym otrzymuje się bardzo mało produktów ubocznych. Katalizator posiada bardzo wysoką aktywność, selektywność i stabilność w reakcjach odwodorniania węglowodorów.

Odwodornianie węglowodorów jest bardzo ważnym procesem z punktu widzenia ekonomicznego, z powodu zwiększającego się ciągle zapotrzebowania na olefiny potrzebne w produkcji różnych produktów chemicznych takich jak detergenty, tworzywa sztuczne, syntetyczne kauczuki, produkty farmaceutyczne, wysoko oktanowa benzyna, perfumy, oleje schnące, wymiennicze jonowe i różne inne produkty.

Jednym z zastosowań olefin jest alkilowanie izobutanu monoolefinami C_3 i C_4 w produkcji wysokooktanowej benzyny.

Normalne monoolefiny mają bardzo duże znaczenie w produkcji środków powierzchniowo-czynnych, gdzie używane są do alkilowania aromatycznych węglowodorów takich jak benzen; aryloalkany są następnie przetwarzane na zdolne do rozkładu pod wpływem czynników biologicznych środki powierzchniowo-czynne takie jak sulfonowane alkiloaryle, które są szeroko używane w gospodarstwie domowym, przemyśle i w usługach.

Inną dużą klasą detergentów otrzymywanych z normalnych monoolefin są pochodne połączeń alkilofenoli z tlenkiem etylenu, w których baza alkilofenolowa otrzymywana jest przez alkilowanie fenoli normalnymi mono-olefinami. Innym typem detergentów otrzymywanych z normalnych mono-olefin są zdolne do rozkładu pod wpływem czynników biologicznych siarczany alkilowe otrzymywane przez bezpośrednie sulfonowanie normalnych mono-olefin. Podobnie, olefiny mogą być sulfonowane siarczynem sodu w celu otrzymania zdolnych do rozkładu pod wpływem czynników biologicznych alkilosulfonianów. Mono-olefiny mogą być uwadniane

w celu otrzymania alkoholi, które mogą być następnie użyte do produkcji plastifikatorów i/lub syntetycznych olejów smarowych.

Produkty odwodornienia alkiloaromatycznych węglowodorów znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle petrochemicznym, farmaceutycznym, tworzyw sztucznych, detergentów itp. Na przykład etylobenzen jest odwodarniany w celu otrzymania styrenu, który jest używany do produkcji tworzyw polistyrenowych, kauczuku butadienowo-styrenowego i podobnych produktów. Izopropylobenzen jest odwodarniany w celu otrzymania alfa-metylostyrenu, który z kolei jest szeroko stosowany do otrzymywania polimerów oraz w produkcji schnących olejów oraz wymienniczy jonowych.

Z opisu patentowego RFN nr 871002 znany jest sposób odwodorniania węglowodorów zawierających co najmniej dwa atomy węgla w cząsteczce przy użyciu katalizatora zawierającego metal z grup I–VIII układu okresowego, z wyjątkiem pierwiastków ziem rzadkich oraz tlenek, taki jak tlenek glinu, magnezu tytanu, cyrkonu, tonu lub cynku. Szczegółowo wymienione w opisie katalizatory mają następujący skład: tlenek chromu, tlenek wanadu, tlenek molibdenu lub tlenek wolframu osadzone na tlenku glinu jako nośniku.

Z opisu patentowego St. Zjedn.Am. nr 3293319 znany jest sposób odwodorniania węglowodorów parafinowych przy użyciu jako katalizatora metali grup VI i VIII układu okresowego osadzonych na ogniotrwałych tlenkach nieorganicznych, takich jak tlenek glinu i zawierających modyfikatory, takie jak arsen, antymon lub bizmut.

Katalizator określa się takimi funkcjami jak: aktywność, selektywność i stabilność. Aktywność jest miarą zdolności katalizatora do konwersji węglowodorowego reagentu na produkty w określonych warunkach. Pod nazwą warunki rozumie się np. temperaturę, ciśnienie, czas zetknięcia z katalizatorem i obecność rozcieńczalników takich jak wodór. Selektywność odnosi się do ilości otrzymanegożądanego produktu w stosunku do przetwarzanego reagentu. Stabilność jest stosunkiem zmiany parametrów aktywności i selektywności – im mniejszy stosunek tym bardziej stabilny katalizator. W procesie odwodornienia, aktywność odnosi się do ilości przetworzonego węglowodoru w odpowiednich warunkach i w sposób typowy jest mierzona na podstawie zanikania zdolnego do odwodornienia węglowodoru. Selektywność jest zdefiniowana następującym równaniem:

$$\% \text{ selektywności} = \frac{\text{ilość otrzymanych moli olefin}}{\text{ilość reagujących moli węglowodoru}} \times 100\%$$

Głównym problemem odwodornienia węglowodorów jest wytworzenie bardziej aktywnej i selektywnej kompozycji katalitycznej z dobrą charakterystyką stabilności.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że katalizator zawierający metal z grupy platynowców i german, w połączeniu z metalem alkalicznym lub metalem ziem alkalicznych, osadzonych na porowatym nośniku, takim jak tlenek glinu, posiada zwiększoną aktywność, selektywność i stabilność, kiedy używa się go w procesie odwodornienia węglowodorów. Szczególnie dobre rezultaty otrzymuje się, gdy katalizator jest stosowany do odwodornienia normalnych parafin o długich łańcuchach w celu otrzymania odpowiednich normalnych mono-olefin z minimalną ilością reakcji ubocznych takich jak izomeryzacja szkieletu, aromatyzacja i kraming. Katalizator odwodornienia zawierający platynę jest ulepszony zgodnie z wynalazkiem przez użycie nowego składnika, germanu, który korzystnie współdziała z metaliczną platyną.

Katalizator według wynalazku zawiera metal z grupy platynowców, metal alkaliczny lub metal ziem alkalicznych, naniesione na odporny termicznie porowaty nośnik i dodatkowo zawiera german, przy czym w przeliczeniu na składniki w postaci pierwiastków, katalizator zawiera 0,01–2% wagowych metalu grupy platynowców, 0,01–5% wagowych germanu i 0,1–5% wagowych metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych, a stosunek atomowy germanu do metalu grupy platynowców wynosi 0,1 : 1–10 : 1, korzystnie 0,2 : 1–5 : 1 i zasadniczo cały składnik metalu z grupy platynowców zawiera w postaci pierwiastka metalicznego a zasadniczo cały składnik germanowy zawiera w stanie utlenienia powyżej pierwiastka metalicznego.

Węglowódor, który poddaje się odwodornieniu w obecności katalizatora według wynalazku może być związkiem organicznym zawierającym 2 do 30 atomów węgla w cząsteczce i zawierającym przynajmniej 1 parę sąsiadujących atomów węgla posiadających wodór z nimi związany. Przy użyciu katalizatora według wynalazku można odwodornić każdy związek organiczny możliwy do odwodornienia w wyniku którego otrzymuje się produkt zawierający taką samą liczbę atomów węgla lecz mniejszą liczbę atomów wodoru.

Korzystne jest, jeśli wprowadzany materiał można odparować w temperaturze stosowanej przy odwodornieniu. Odpowiednimi węglowodorami są: związki alifatyczne zawierające 2–50 atomów węgla w cząsteczce, alkiloaromatyczne węglowodory w których grupa alkilowa zawiera 2–6 atomów węgla i nafteny lub alkilo-podstawione nafteny. Przykładami są: alkany takie jak etan, propan, n-butan, izobutan, n-pentan, izopentan, neopentan, n-heksan, 2-metylopentan, 2,2-dwumetylobutan, n-heptan, 2-metyloheksan, 2,2,2-trójmetylobutan

itp. związki: nafteny takie jak cyklopentan, cykloheksan, izopropylcyklopentan, 1,3-dwumetylocykloheksan itp. związki: i związki alkiloaromatyczne takie jak etylobenzen, n-propylobenzen, n-butylobenzen, 1,3,5-trójetylobenzen, izopropylobenzen, izobutylobenzen, etylonaftalen itp związki.

Korzystne jest, aby wprowadzany materiał węglowodorowy był normalnym parafinowym węglowodorem posiadającym 2–30 atomów węgla w cząsteczce. Na przykład normalne parafiny węglowodory zawierające około 10–15 atomów węgla w cząsteczce są odwodorniane w celu otrzymania odpowiednich normalnych mono-olefin, którymi można alkilować benzen, a następnie go sulfonować, aby otrzymać sulfonowane alkilobenzenowe detergenty posiadające bardzo dużą zdolność do rozkładu pod wpływem czynników biologicznych. N-alkany posiadające 12–18 atomów węgla w cząsteczce mogą być odwodorniane do odpowiednich normalnych monoolefin, które mogą być siarczanowane lub sulfonowane w celu otrzymania świetnych detergentów. Podobnie n-alkany posiadające 6–10 atomów węgla w cząsteczce mogą być odwodorniane i tworzyć odpowiednie monoolefiny, które mogą być uwadnianie do cennych alkoholi. Wskazane jest, aby materiał wprowadzany w produkcji półproduktów do detergentów zawierał mieszaninę 4 lub 5 sąsiednich homologów normalnych parafin jak C_{10} do C_{13} , C_{11} do C_{14} , C_{11} do C_{15} itp mieszaniny.

Wskazane jest, aby materiał nośnikowy katalizatora był porowaty, adsorpcyjny, o dużym rozwinięciu powierzchni, posiadający powierzchnię około 25 do 500 m²/g. Porowaty materiał nośnikowy powinien być względnie odporny na warunki używane w procesach odwodornienia. Tradycyjnie, jako materiały nośnikowe, w katalitycznych reakcjach węglowodorów używa się: węgiel aktywny, koks lub węgiel drzewny; krzemionka lub żel krzemionkowy, węgiel krzemu, gliny i krzemiany zarówno naturalne jak i przygotowane syntetycznie, które mogą ale nie muszą być traktowane kwasem np.: glina Attapulgi, glina porcelanowa, ziemia okrzemkowa, ziemia foluszowa, kaolin i diatomit; materiały ceramiczne, porcelana, cegła szamotowa rozbita i boksyty; odporne termicznie tlenki nieorganiczne takie jak tlenek glinu, dwutlenek tytanu, dwutlenek cyrkonu, tlenek chromu, tlenek cynku, tlenek magnezowy, tlenek torowy, tlenek boru, dwutlenek krzemu-tlenek glinu, dwutlenek krzemu-tlenek magnezu, tlenek chromu-tlenek glinu, tlenek glinu-tlenek boru i dwutlenek krzemu-tlenek cyrkonowy; krystaliczne glinokrzemiany takie jak naturalny lub syntetycznie otrzymany mordenit i/lub faujazyt, zarówno w formie wodorowej jak i w formie która może być traktowana wielowartościowymi kationami i kombinacje tych grup.

Najbardziej wskazanym porowatym materiałem nośnikowym są odporne termicznie tlenki nieorganiczne przy czym najlepsze rezultaty otrzymane z tlenkiem glinu. Odpowiednimi materiałami są krystaliczne tlenki glinu znane jako gamma-, eta- i teta- tlenek glinu przy czym najlepsze rezultaty dają gamma- lub eta-tlenek glinu. Dodatkowo, w pewnych przypadkach nośnik glinowy może zawierać małe ilości innych dobrze znanych odpornych termicznie tlenków nieorganicznych takich jak dwutlenek krzemu, dwutlenek cyrkonu i tlenek magnezowy. Wskazane jest aby materiał nośnikowy miał pozorny ciężar nasypowy od około 0,3 do około 0,7 g/cm³, średnią średnicę porów od około 20 do 3000 Å, objętość porów od około 0,1 do około 1 ml/g i rozwinięcie powierzchni od około 100 do około 500 m²/g. Najlepsze rezultaty otrzymane z gamma-tlenkiem glinu jako materiałem nośnikowym, użytym w formie cząstek kulistych mających średnicę około 1,6 mm (1/16 cala), pozorny ciężar około nasypowy 0,5 g/cm³, objętość porów około 0,4 ml/g i rozwinięcie powierzchni około 175 m²/g.

Korzystny jako nośnik tlenek glinowy, może być otrzymany w sposób dowolny i, może być otrzymany syntetycznie lub może być pochodzenia naturalnego. Bez względu na typ stosowanego tlenku glinu, musi on być przed użyciem aktywowany przez obróbkę obejmującą suszenie, wypalanie i działanie parą i, może być w formie znanej jako aktywowany tlenek glinu, handlowy aktywowany tlenek glinu, tlenek glinu porowaty lub żel tlenku glinu. Na przykład tlenek glinu jako nośnik, może być przygotowany przez dodanie odpowiedniego alkalicznego reagentu takiego jak wodorotlenek amonu do soli glinowej takiej jak chlorek glinu lub azotan glinu aby otrzymać żel wodorotlenku glinu, który po wysuszeniu i wypaleniu przechodzi w tlenek glinu. Nośnik glinowy może być formowany w dowolną, żadaną postać taką jak: kulki, pastylki, formy wytłaczane, proszek lub granulki i używany w każdej wymaganej wielkości, szczególnie polecaną zgodnie z wynalazkiem formą tlenku glinu jak kulka. Kulki tlenku glinu mogą być w sposób ciągły otrzymywane dobrze znaną metodą wkraplania oleju, która składa się z: utworzenia hydrozolu tlenku glinu dowolną metodą, a najlepiej przez reakcję glinu metalicznego z kwasem chlorowodorowym, połączenia otrzymanego hydrozolu z odpowiednim czynnikiem żelującym i wkroplenia otrzymanej mieszaniny do łaźni olejowej utrzymywanej w podwyższonej temperaturze. Krople mieszaniny pozostają w łaźni olejowej aż zestalą się i utworzą kulki hydrozolu. Kulki te są następnie w sposób ciągły usuwane w łaźni olejowej i w sposób typowy poddane specjalnej obróbce w oleju i w roztworze amoniakalnym aby dodatkowo polepszyć ich fizyczną charakterystykę. Dojrzałe i żelowane cząstki są następnie myte i suszone w odpowiednio niskiej temperaturze od około 149°C do około 204°C i poddane procesowi wypalania w temperaturze od około 454°C do około 704°C w ciągu od około 1 do około 20 godzin. Dobrze jest także

poddać wypalone cząstki działaniu pary wodnej w wysokiej temperaturze aby usunąć w tak dużym stopniu jak to tylko możliwe niepożądane składniki kwaśne. Wynikiem tego procesu jest przemiana hydrożelu glinowego w odpowiedni krystaliczny gamma-tlenek glinu.

Jedną z podstawowych składników katalizatora według wynalazku jest german. Składnik ten występuje w stanie utlenienia powyżej pierwiastka metalicznego, a mianowicie jako tlenek, siarczek, tlenochlorek lub halogenek. Jest także pożądanym, aby składnik germanowy był w sposób jednolity rozproszony w nośniku. Pożądanym jest aby komponent ten użyty był w takiej ilości, aby w końcowej kompozycji katalitycznej w przeliczeniu na pierwiastki uzyskać od 0,01–5% wagowych germanu, najlepsze natomiast rezultaty otrzymuje się stosunkowo od około 0,05 do około 2% wagowych germanu. Komponent ten może być wprowadzony do kompozycji katalitycznej w dowolny sposób taki jak: współstrącanie lub współżelowanie z porowatym nośnikiem, wymiana jonowa z nośnikiem lub impregnacja nośnika w dowolnym etapie otrzymywania.

Jedną z możliwych do zastosowania metod włączania składnika germanowego w kompozycję katalityczną jest współstrącanie składnika germanowego w czasie otrzymywania tlenku glinu jako najbardziej polecanego nośnika. Metoda ta polega na dodaniu do rozpuszczalnego, zdolnego do rozkładu związku germanu takiego jak czterochlorek germanu do hydrozolu glinowego. Następnie otrzymana mieszanina związku germanu i hydrolazu jest łączona z odpowiednią substancją żelującą i wkraplana do łaźni olejowej w sposób wyjaśniony powyżej. Po wysuszeniu i wypaleniu żelowany nośnik uzyskuje się jako dokładnie wymieszaną kombinację tlenku glinu i tlenku germanu.

Najbardziej korzystna metoda wprowadzania składnika germanowego polega na wykorzystaniu rozpuszczalnego, zdolnego do rozkładu związku germanu do impregnacji porowatego nośnika. Rozpuszczalnik używany do impregnacji wybiera się pod kątem jego zdolności do rozpuszczania wybranego związku germanu; na ogół jest to kwaśny roztwór wodny. W ten sposób składnik germanowy może być dodany do nośnika drogą zmieszania tego ostatniego z kwaśnym wodnym roztworem odpowiedniej soli germanowej lub związkiem germanu takim jak czterochlorek germanu, dwuflorek germanu, czterofluorek germanu, dwujodogerman, mono siarczek germanu itp. związkami. Szczególnie polecany roztwór impregnacyjny składa się z metalicznego germanu rozpuszczonego w wodzie chlorowej.

Ogólnie biorąc składnik germanowy może być użyty do impregnacji przed, jednocześnie lub po wprowadzeniu składnika grupy platynowców do nośnika. Bardzo dobre rezultaty otrzymuje się, kiedy impregnuje się składnikiem germanowym jednocześnie z komponentem grupy platynowców. Najbardziej korzystny roztwór impregnacyjny zawiera kwas chloroplatynowy, kwas azotowy i german metaliczny rozpuszczony w wodzie chlorowej. Po wprowadzeniu składnika germanowego otrzymaną kompozycję w sposób typowy suszy się i wypala, jak to wyjaśniono powyżej.

Drugim zasadniczym składnikiem katalizatora według wynalazku jest metal z grupy platynowców. W katalizatorze według wynalazku oprócz platyny mogą być też zastosowane inne metale grupy platynowców takie jak pallad, rod, ruten, osm i iryd. Metaliczny składnik grupy platynowców taki jak platyna występuje w końcowej kompozycji katalitycznej jako metal – pierwiastek. Zawartość składnika metalicznego grupy platynowców wynosi od około 0,01 do około 2% wagowych końcowej kompozycji katalitycznej w przeliczeniu na pierwiastek. Bardzo dobre rezultaty otrzymuje się kiedy katalizator zawiera od około 0,05 do około 1% wagowych metalu grupy platynowców. Najbardziej korzystnym składnikiem grupy platynowców jest platyna lub związek platyny.

Składnik metaliczny grupy platynowców może być wprowadzany do kompozycji katalitycznej w dowolny sposób taki jak współstrącanie lub współżelowanie z nośnikiem, wymiana jonowa z nośnikiem lub hydrożelem lub impregnacja po lub przed wypaleniem nośnika. Najbardziej korzystną metodą otrzymywania katalizatora jest impregnacja porowatego nośnika rozpuszczalnym, zdolnym do rozkładu związkiem metalu grupy platynowców. Na przykład, metal grupy platynowców, może być dodany do nośnika drogą zmieszania tego ostatniego z wodnym roztworem kwasu chloroplatynowego. Do otrzymania roztworów impregnacyjnych mogą być użyte inne rozpuszczalne w wodzie związki metali grupy platynowców jak chloroplatynian amonu, kwas bromoplatynowy, chlorek platyny, dwunitrodwuaminoplatyna, chlorek palladu, azotan palladu, siarczan palladu, wodorotlenek dwuaminopalladu i chlorek czteroaminopalladu. Najbardziej polecane jest użycie chlorowców platyny takich jak kwas chloroplatynowy. Zalecane jest impregnowanie nośnika po jego wypaleniu aby sprowadzić do minimum ryzyka wymycia cennych związków platyny; jakkolwiek w pewnych przypadkach może być korzystne impregnowanie nośnika kiedy jest on w stanie żelowanym. Po wprowadzeniu komponentu grupy platynowców otrzymaną kompozycję suszy się i poddaje wypalaniu w wysokiej temperaturze.

Następnym składnikiem katalizatora według wynalazku jest metal alkaliczny lub metal ziem alkalicznych. Jako składnik ten stosuje się związki metali alkalicznych takich jak: cez, rubid, potas, sód i lit – oraz z metali ziem alkalicznych takich jak: wapń, stront, bar i magnez. Składnik ten istnieje w kompozycji katalitycznej

jako względnie stabilny związek taki jak tlenek lub siarczek lub w połączeniu z jednym lub więcej innymi składnikami kompozycji lub w połączeniu z nośnikiem np. w formie glinianu metalu. Kompozycję zawierającą metal alkaliczny lub ziem alkalicznych wypala się zawsze w atmosferze powietrza przed użyciem do konwersji węglowodorów, tak, że można założyć, że składnik ten w czasie używania go do odwodornienia występuje jako tlenek metalu. Ilość tego komponentu jest tak dobrana, aby zapewnić jego zawartość w kompozycji od około 0,1 do około 5% wagowych metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych, a najbardziej polecana jest ilość od około 0,25 do około 3,5% wagowych. Najlepsze rezultaty otrzymuje się gdy składnikiem tym jest związek litu lub potasu.

Składnik metalu alkalicznego lub ziem alkalicznych może być łączony z nośnikiem w dowolny sposób taki jak: impregnacja, współstrącanie, mieszanie fizyczne, wymiana jonowa, itp. Najbardziej polecana jest jednak impregnacja nośnika przed, w czasie lub po jego wypalaniu lub przed, w czasie lub po dodaniu do nośnika platynowców i germanu. Najlepsze rezultaty otrzymuje się zwykle kiedy ten składnik jest dodawany do nośnika po platynowcach i germanie, ponieważ metale alkaliczne lub metale ziem alkalicznych neutralizują część kwasów użytych w korzystnym procesie impregnacji dla tych metalicznych składników. W rzeczywistości zaleca się dodać platynowce i german do nośnika, utlenić otrzymaną kompozycję w temperaturze 427° – 538°C , na otrzymaną utlenioną kompozycję podzielać mieszaniną powietrza i pary wodnej aby usunąć pozostałą kwasowość a następnie dodać metal alkaliczny lub metal ziem alkalicznych. Impregnacja nośnika tym komponentem polega na zetknięciu nośnika z roztworem zdolnego do rozkładu związku lub soliżądanego metalu, alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych. Odpowiednimi związkami zawierającymi metal alkaliczny lub metal ziem alkalicznych są: halogenki, siarczany, azotany, octany, węglany, fosforany itp. związki. Na przykład świetne rezultaty otrzymuje się przez impregnację nośnika, po wprowadzeniu do niego platynowca i germanu, wodnym roztworem azotanu litu lub azotanu potasu. Po dodaniu tego składnika otrzymaną kompozycję suszy się i wypala w atmosferze powietrza i pary wodnej jak to dalej omówiono.

Czasem wygodnie jest określać ilość składnika germanowego i składnika alkalicznego lub ziem alkalicznych jako funkcję ilości składnika grupy platynowców. Opierając się na tej podstawie najlepiej jest wybrać taką ilość składnika germanowego aby stosunek atomowy germanu do metalu grupy platynowców wynosił $0,1 : 1$ – $10 : 1$, przy czym najkorzystniejszym zakresem jest zakres od około $0,2 : 1$ do około $5 : 1$. Podobnie ilość składnika alkalicznego lub ziem alkalicznych może być dobrana tak aby w otrzymanej kompozycji stosunek atomowy metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych do metalu grupy platynowców był od około $5 : 1$ do około $50 : 1$ lub więcej, przy czym najbardziej polecanym zakresem jest od około $10 : 1$ do około $25 : 1$.

Innym istotnym parametrem katalizatora jest ogólna zawartość metali" która zdefiniowana jest jako suma składnika grupy platynowców, składnika germanowego i składnika metalu alkalicznego lub ziem alkalicznych, w przeliczeniu na metal w postaci pierwiastka.

Dobre rezultaty zwykle otrzymuje się z zastosowaniem katalizatora, kiedy wartość tego parametru jest w zakresie od około 0,12 do około 12% wagowych; najlepsze rezultaty zwykle osiąga się z zawartością metali od około 0,5 do około 5,5% wagowych.

Szczególnie polecana kompozycja katalityczna zawiera kombinację składnika platynowego, składnika germanowego i składnika metalu alkalicznego lub ziem alkalicznych z tlenkiem glinu jako nośnikiem, które dodane są do kompozycji w ilościach: od około 0,05 do około 1% wagowych platyny, około 0,05 do około 2% wagowych germanu i około 0,25 do około 3,5% wagowych metalu alkalicznego lub ziem alkalicznych. Zgodnie z tym, przykładami najbardziej polecanych katalitycznych kompozycji są następujące zestawy, przy czym w każdym przypadku nośnikiem jest tlenek glinu; katalityczna kompozycja zawierająca 0,75% wagowych platyny; 0,5% wagowych germanu i 0,5% wagowych litu; katalityczna kompozycja zawierająca 0,65% wagowych platyny; 0,1% wagowych germanu i 2,8% wagowych potasu; katalityczna kompozycja zawierająca 0,375% wagowych platyny, 0,37% wagowych germanu i 0,5% wagowych litu; katalityczna kompozycja zawierająca 0,5% wagowych platyny, 1% wagowych germanu i 2,8% wagowych potasu; katalityczna kompozycja zawierająca 0,375% wagowych platyny, 0,25% wagowych germanu i 0,5% wagowych litu; i katalityczna kompozycja zawierająca 0,375% wagowych platyny 0,5% wagowych germanu i 2,8% wagowych potasu.

Bez względu na to w jaki sposób składniki katalizatora łączy się z nośnikiem, ogólnie biorąc otrzymaną kompozycję suszy się w temperaturze od około 93°C do około 316°C w ciągu od około 2 do 24 godzin lub dłużej i w końcu wypala w temperaturze od około 316°C do około 593°C w atmosferze powietrza w ciągu około 0,5 do 10 godzin, najlepiej od około 1 do około 5 godzin aby całkowicie przekształcić składniki metaliczne w tlenki. Jeżeli w jakimkolwiek z reagentów użytym do wiązania jakiegokolwiek ze składników kompozycji znajduje się składnik kwasowy dobrze jest poddać otrzymaną kompozycję działaniu pary wodnej lub mieszaniny powietrza i pary wodnej w wyżej temperaturze przed lub po opisanym powyżej etapie wypalania aby usunąć w takim stopniu jak to tylko jest możliwe niepożądany kwasowy składnik. Na przykład

składnik grupy platynowców wprowadzony jest drogą impregnacji nośnika kwasem chloroplatynowym polecane jest aby otrzymaną mieszaninę poddać działaniu pary wodnej w wysokiej temperaturze w celu usunięcia w takim stopniu jak to tylko możliwe niepożądanego chlorku.

Korzystne jest, aby otrzymaną wypaloną kompozycję katalityczną przed użyciem jej w konwersji węglowodorów poddać silnej redukcji w bezwodnym środowisku. Ma to na celu zapewnienie równomiernego rozprowadzenia składników metalicznych w nośniku. Korzystnie jako czynnik redukujący stosuje się bardzo czysty i suchy wodór (mniej niż 20 objętościowych części na milion H_2O). Substancja redukująca styka się z wypaloną kompozycją w temperaturze od około $427^{\circ}C$ do około $649^{\circ}C$ w ciągu około 0,5 do 10 godzin lub więcej, aby w znacznym stopniu zredukować przynajmniej składnik grupy platynowców. Składnik germanowy najprawdopodobniej pozostaje w czasie tej redukcji na dodatnim stopniu utleniania. Redukcja ta może być przeprowadzona „in situ” jako część początkowego etapu jeżeli aparatura jest wstępnie bardzo dokładnie wysuszona i jeśli stosuje się wodór osuszony w bardzo dużym stopniu.

Chociaż nie jest to sprawa zasadnicza, korzystne jest poddanie otrzymanej zredukowanej kompozycji katalitycznej procesowi wstępnego siarczowania, co ma na celu wprowadzenie do kompozycji katalitycznej od około 0,05 do około 0,5% wagowych siarki licząc na bazę podstawową. Korzystne jest aby to wstępne siarczowanie miało miejsce w obecności wodoru i odpowiedniego związku zawierającego siarkę, takiego jak siarkowodór, merkaptany o niskim ciężarze cząsteczkowym lub siarczki organiczne. W sposób typowy proces ten przeprowadza się działając na zredukowany katalizator gazem siarczującym takim jak mieszanina zawierająca stosunek molowy H_2 do H_2S około 10 : 1 w warunkach wystarczających, aby uzyskać pożądaną efekt włączenia siarki najczęściej w temperaturze od około $10^{\circ}C$ do około $593^{\circ}C$ lub więcej.

Etap wstępnego siarczowania może być przeprowadzany „in situ”, lub „ex situ”.

Węglowodór styka się z katalizatorem według wynalazku w strefie odwodorniającej w odwodorniających warunkach. Kontakt ten może być osiągnięty przez użycie katalizatora jako złoża stacjonarnego, złoża ruchomego, złoża fluidyzacyjnego lub w innej formie; z punktu widzenia bezpieczeństwa straty cennego katalizatora na skutek tarcia oraz z punktu widzenia dobrze znanych korzyści operacyjnych korzystne jest jednak użycie złoża stacjonarnego. W tym systemie, wprowadzany strumień węglowodoru jest wstępnie ogrzewany dowolnym sposobem do żądanej temperatury reakcji a następnie przeprowadzany przez strefę odwodorniającą zawierającą złożo stacjonarne uprzednio omówionego katalizatora. Strefą odwodorniającą może być jeden lub więcej oddzielnych reaktorów z odpowiednimi urządzeniami ogrzewającymi między nimi, aby zabezpieczyć żadaną temperaturę konwersji na wejściu do każdego z reaktorów. Reagenty mogą stykać się ze złożem katalizatora przechodząc ku górze, ku dołowi lub promieniście przy czym najbardziej zalecany jest sposób ostatni. Reagenty kontaktujące się z katalizatorem mogą być w fazie ciekłej, mieszanej lub w fazie gazowej, najlepsze rezultaty otrzymuje się w fazie gazowej.

Chociaż wodór jest najbardziej korzystnym rozcieńczalnikiem używanym w opisanej metodzie odwodorniania, w pewnych przypadkach mogą być użyte z dużą korzyścią inne rozcieńczalniki, takie jak para wodna, metan, dwutlenek węgla i inne.

Najkorzystniejszy jest wodór, gdyż spełnia on podwójną funkcję: obniża cząstkowe ciśnienie węglowodoru a także hamuje tworzenie się bardziej odwodornionych węglowodorów tworzących węglowe naloty na katalizatorze. Zwykle stosunek molowy wodoru do węglowodoru wynosi od około 1 : 1 do około 20 : 1. Najlepsze rezultaty otrzymano przy stosunku od około 1,5 : 1 do około 10 : 1. Strumień wodoru wprowadzony do strefy odwodorniającej jest wodorem zawracanym.

Konwersję przeprowadza się w temperaturze od około $317^{\circ}C$ do około $677^{\circ}C$ przy czym niższą temperaturę utrzymuje się dla łatwiej dających się odwodornić węglowodorów takich jak normalne parafiny o długich łańcuchach a wyższą temperaturę dla trudniej odwodornianych węglowodorów takich jak propan, butan itp węglowodory. Na przykład dla odwodornienia normalnych parafin od C_6 do C_{30} najlepsze rezultaty otrzymuje się zwykle w temperaturze od około $427^{\circ}C$ do około $510^{\circ}C$. Stosuje się ciśnienie tak niskie jak to tylko jest możliwe, takie jednak aby zachować stabilność katalizatora; wynosi ono zwykle od około 0,1 do około 10 atmosfer, przy czym najlepsze rezultaty osiąga się stosując ciśnienie w zakresie od około 0,5 do około 3 atm. Dodać należy, że objętościowa prędkość przepływu lub LHSV / liczona na podstawie objętości przez podzielenie ilości cieczy węglowodoru wprowadzonego do strefy odwodorniającej w ciągu godziny przez objętość złoża katalizatora) dobierana jest z zakresu od około 1 do około 40 przy czym najlepsze rezultaty odwodorniania normalnych parafin o długich łańcuchach zwykle otrzymuje się przy względnie wysokiej objętościowej prędkości przepływu około 25 do 35.

Strefę reakcyjną opuszczają nieprzereagowane węglowodory, wodór i produkty reakcji odwodorniania. Strumień ten jest chłodzony i przechodzi przez strefę rozdziātu, gdzie faza gazowa bogata w wodór jest oddzielana od fazy ciekłej bogatej w węglowodór. Zwykle pożądaną jest aby odzyskiwać nieprzereagowany

węglowodór z tej ciekłej bogatej w węglowodór fazy, co zapewnia znaczną ekonomiczność procesu. Operacja odzysku polega na przejściu ciekłej bogatej w węglowodór fazy przez złożę odpowiedniego adsorbentu, który posiada zdolność selektywnego zatrzymywania odwodornionych węglowodorów zawartych w tej fazie, przez kontakt wyżej wymienionej ciekłej fazy z wysokoselektywnym rozpuszczalnikiem odwodornionych węglowodorów lub drogą odpowiedniego frakcjonowania tam gdzie jest to możliwe do przeprowadzenia.

W przypadku gdy odwodorniony węglowodór jest monoolefiną i używa się złoża absorpcyjnego, zwykle adsorbentami są: aktywny żel krzemionkowy, węgiel aktywny, aktywny tlenek glinu, różne typy odpowiednio przygotowanych sit molekularnych itp. Inną metodą rozdzielu wykorzystuje właściwą olefinom zdolność łatwego wchodzenia w pewne dobrze znane reakcje chemiczne takie jak alkilowanie, oligomeryzacja, chlorowanie, sulfonowanie, hydratacja, utlenianie itp reakcje. Niezależnie od tego w jaki sposób nieprzereagowany węglowodór jest odzyskiwany, korzystne jest aby strumień zawierający go był powtórnie kierowany do strefy reakcyjnej. Podobnie zaleca się aby zawracać odzyskany wodór przez odpowiednie urządzenie sprężające do strefy odwodornienia w celu dostarczenia tego wodoru jako rozcieńczalnika; mała jego część odchodzi z urządzenia na zewnątrz w celu usunięcia nadmiaru wodoru wyprodukowanego.

Najkorzystniejsze jest gdy odwodornieniu poddaje się normalne węglowodory parafinowe o długich łańcuchach, do odpowiednich normalnych mono-olefin a rozdziela przy pomocy reakcji alkilowania. W tej metodzie ciekła bogata w węglowodór faza usunięta ze strefy rozdzielania łączona jest ze strumieniem zawierającym aromatyczny węglowodór, a otrzymana mieszanina przechodzi przez strefę alkilacji zawierającą odpowiedni mocno kwaśny katalizator taki jak bezwodny roztwór fluorowodoru. W strefie alkilacji, mono-olefiny reagują z węglowodorem aromatycznym podczas gdy normalne parafiny zasadniczo pozostają niezmienione. Wypływający ze strefy alkilacji strumień, może być łatwo rozdzielony, w sposób typowy przy pomocy odpowiedniego frakcjonowania, co pozwala odzyskiwać normalne węglowodory parafinowe. Otrzymany strumień nieprzereagowanych normalnych węglowodorów parafinowych jest wtedy zgodnie z wynalazkiem zawracany do strefy odwodornienia.

Następujące przykłady ilustrują wynalazek. Wszystkie te przykłady są przeprowadzone w skali laboratoryjnej w instalacji odwodorniającej składającej się z reaktora, strefy oddzielenia wodoru, urządzenia ogrzewającego, chłodzącego przepompowującego, sprężającego itp wyposażenia. Do instalacji wprowadza się strumień zawierający węglowodór łącznie ze strumieniem wodoru i ogrzewa do żądanej temperatury konwersji równej temperaturze utrzymywanej na wlocie do reaktora. Ogrzana mieszanina styka się następnie w reaktorze ze stacjonarnym złożem katalizatora. Ciśnienia mierzy się na wylocie z reaktora. Mieszaninę wypływającą z reaktora chłodzi się i wprowadza do strefy rozdzielu, gdzie gazowa faza wodorowa oddzielana jest od ciekłej fazy bogatej w węglowodór zawierającej węglowodory odwodornione, węglowodory nieprzereagowane i nieznaczną ilość produktów ubocznych. Część gazowej bogatej w wodór fazy odzyskuje się i wprowadza powtórnie razem z pozostałą porcją zawracanych gazów poprzez urządzenie sprężające do strefy grzania. Ciekłą, bogatą w węglowodór fazę analizuje się w celu określenia konwersji i selektywności. Konwersję oznacza się na podstawie ubytku wprowadzanego węglowodoru i określa w procentach molowych. Podobnie selektywność określa ilość moli otrzymanego żadanego węglowodoru liczoną na mol przereagowanego węglowodoru i wyraża w procentach molowych.

Wszystkie katalizatory w tych przykładach przygotowuje się według następującej ogólnej metody. Przygotowuje się nośnik w postaci tlenku glinu zawierający kulki o wymiarach 1,6 mm w następujący sposób: otrzymuje się zol zasadowego chlorku glinu przez rozpuszczenie czystego glinu w postaci pastylek w roztworze kwasu chlorowodorowego, do zolu dodaje się sześciometylenocztteroaminę, żeluje otrzymany roztwór przez wklepienie go do łaźni olejowej w celu otrzymania kulistych cząstek hydrożelu tlenku glinu, poddaje starzeniu i myje otrzymane cząstki amoniakalnym roztworem w końcu dojrzale i odmyte cząstki suszy się, wypala i poddaje działaniu pary wodnej aby otrzymać cząstki gamma tlenku glinu zawierające mniej niż 0,1% wagowych przyłączonego chloru; odmierzoną ilość dwutlenku germanu w postaci proszku redukuje się bardzo czystym wodorem w temperaturze około 650°C przez około 2 godziny. Otrzymaną szaro-czarną stałą substancję rozpuszcza się w wodzie chlorowej. Przygotowuje się również wodny roztwór zawierający kwas chloroplatynowy i kwas azotowy. Następnie te dwa roztwory miesza się i używa do impregnacji cząstek gamma-tlenku glinu. Ilości poszczególnych reagentów tak się dobiera aby uzyskać kompozycję katalityczną zawierającą żadaną ilość platyny i germanu.

Aby zabezpieczyć jednolity rozkład metalicznych składników w nośniku, etap impregnacji przeprowadza się wprowadzając cząstki tlenku glinu do mieszaniny impregnacyjnej jednocześnie mieszając. Mieszaninę impregnacyjną utrzymuje się w kontakcie z cząstkami tlenku glinu w ciągu około 1/2 godziny w temperaturze 21°C. Następnie podnosi się temperaturę mieszaniny impregnacyjnej do około 107°C i odparowuje nadmiar roztworu w ciągu około godziny. Otrzymane suche cząstki wypala się w atmosferze powietrza w temperaturze od

około 260°C do około 538°C w ciągu około 2 godzin do 10 godzin. Następnie na otrzymane wypalone cząstki działa się strumieniem powietrza i pary wodnej zawierającym od około 10 do około 30% pary wodnej w temperaturze od około 427°C do około 538°C w ciągu dodatkowego okresu czasu od około 1 do około 5 godzin w celu dodatkowej redukcji pozostałego związanego chloru w kompozycji.

Na koniec w drugim etapie impregnacji do otrzymanych wypalonych cząstek dodaje się metal alkaliczny lub metal ziem alkalicznych. Wymaga to zetknięcia wypalonych szątek z wodnym roztworem zdolnych do rozkładu soli składnika alkalicznego lub ziem alkalicznych. Zgodnie z wynalazkiem solą tą jest azotan litu lub potasu.

We wszystkich przykładach przed użyciem katalizator redukuje się wodorem w podwyższonej temperaturze a następnie siarkuje mieszaniną H_2 i H_2S .

Przykład I. Do reaktora ładuje się 100 cm³ katalizatora zawierającego w przeliczeniu na pierwiastki licząc na bazę podstawową 0,375 wagowych platyny, 0,25% wagowych germanu, 0,5% wagowych litu i mniej niż 0,15% wagowych chloru. Wprowadzany strumień zawiera handlowy izobutan zawierający 99,7% wagowych izobutanu i 0,3% wagowych normalnego butanu. Wprowadzany strumień kontaktuje się z katalizatorem w temperaturze 574°C pod ciśnieniem 1,7 atm z LHSV=4,0, a stosunek molowy wodoru do węglowodoru wynosi 2 : 1. Instalację odwodorniającą ustawia się na te warunki i rozpoczyna 20 godzinny okres próby. Strumień produktu węglowodorowego z instalacji jest w sposób ciągły analizowany metodą chromatografii gazowej. Obserwuje się wysoką konwersję izobutanu a selektywność dla izobutyleny wynosi co najmniej 80%.

Przykład II. Katalizator zawierający w przeliczeniu na pierwiastki 0,375% wagowych platyny, 0,5% wagowych germanu, 0,5% wagowych litu i mniej niż 0,15% wagowych związanego chloru. Wprowadzany strumień jest handlowym normalnym dodekanem. Reaktor odwodornienia pracuje w następujących warunkach: temperatura 466°C, ciśnienie 1,7 atm, LHSV=32 9 stosunek molowy wodoru do węglowodoru 8 : 1. Po okresie ustawienia przeprowadza się 20 godzinną próbę w czasie której średnia konwersja normalnego dodekanu utrzymywana jest na wysokim poziomie z selektywnością dla normalnego dodekanu około 90%.

Przykład III. Używa się tego samego katalizatora co w przykładzie II. Wprowadzany jest strumień normalnego tetradekanu. Używane warunki są następujące: temperatura 449°C, ciśnienie 2,5 atm, LHSV=32 a stosunek molowy wodoru do węglowodoru 8 : 1. Po okresie ustawienia 20 godzinna próba wykazuje średnią konwersję około 12% selektywność dla normalnego tetradekanu około 90%.

Przykład IV. Katalizator zawiera w przeliczeniu na pierwiastki 0,30% wagowych platyny, 0,75% wagowych germanu i 0,6% wagowych litu oraz mniej niż 0,2% wagowych związanego chloru. Wprowadza się strumień bardzo czystego normalnego butanu. Stosowane warunki są następujące: temperatura 510°C, ciśnienie 2 atm, LHSV=4, stosunek molowy wodoru do węglowodoru 4 : 1. Po okresie ustawienia przeprowadza się 20 godzinną próbę ze średnią konwersją normalnego butanu około 30% i selektywnością dla normalnego butanu około 80%.

Przykład V. Katalizator zawiera w przeliczeniu na pierwiastki 0,75% wagowych platyny, 0,5% wagowych germanu, 2,8% wagowych potasu i mniej niż 0,2% wagowych związanego chloru. Wprowadza się strumień handlowego etylobenzenu. Stosowane warunki są następujące: ciśnienie 2,0 atm, LHSV=32, temperatura 566°C a stosunek molowy wodoru do węglowodoru 8 : 1. W czasie 20 godzinnej próby obserwuje się przynajmniej 85% równowagowej konwersji etylobenzenu. Selektywność dla styrenu wynosi około 98%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Katalizator do odwodorniania węglowodorów zawierający metal z grupy platynowców, metal alkaliczny lub metal ziem alkalicznych naniesione na odporny termicznie porowaty nośnik, z n a m i e n n y t y m, że zawiera dodatkowo german, przy czym, w przeliczeniu na składniki w postaci pierwiastków, katalizator zawiera 0,01–2% wagowych metalu grupy platynowców, 0,01–5% wagowych germanu i 0,1–5% wagowych metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych, a stosunek atomowy germanu do metalu grupy platynowców wynosi 0,1 : 1–10 : 1, korzystnie 0,2 : 1–5 : 1 i, zasadniczo cały składnik metalu z grupy platynowców zawiera w postaci pierwiastka metalicznego a zasadniczo cały składnik germanowy zawiera w stanie utlenienia powyżej pierwiastka metalicznego.

2. Katalizator, według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako metal alkaliczny zawiera lit lub związek litu.

3. Katalizator, według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako porowaty nośnik zawiera odporny termicznie porowaty tlenek glinu.