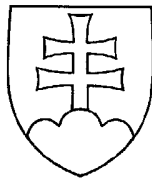


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

- (21) Číslo prihlášky: **304-97**
(22) Dátum podania prihlášky: **7. 3. 1997**
(24) Dátum nadobudnutia účinkov patentu: **6. 11. 2001**
Vestník ÚPV SR č.: **11/2001**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **MI96A 000447**
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **8. 3. 1996**
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **IT**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **10. 9. 1997**
Vestník ÚPV SR č.: **09/1997**
(47) Dátum sprístupnenia patentu verejnosti: **3. 9. 2001**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT:
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT:

(11) Číslo dokumentu:

282 102

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:

B01J 23/85

B01J 23/83

B01J 23/78

C07C 15/46

C07C 5/333

(73) Majiteľ: **MONTECATINI TECNOLOGIE S. r. l., Milano, IT;**

(72) Pôvodca: **Rubini Carlo, San Fermo Della Battaglia, IT;**
Cavalli Luigi, Novara, IT;
Conca Esterino, Novara, IT;

(74) Zástupca: **Majlingová Marta, Ing., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Katalyzátor vo forme granúl na dehydrogenáciu etylbenzénu na styren**

(57) Anotácia:

Katalyzátory vo forme cylindrických dutých granúl vhodné na dehydrogenáciu etylbenzénu na styren a obsahujúce ako aktívne zložky oxid železitý a promótor vybrané spomedzi oxidov alkalických kovov alebo kovov alkalických zemín, oxidov prvkov z radu lantanidov a oxidov chrómu, volfrámu a molybdénu, vyznačujúce sa tým, že sa nevyskytuje makroporoznosť s polomerom viac ako 5000 nm a/alebo vysokými mechanickými charakteristikami odporu proti axiálnemu zlomeniu a abrázii.

Oblasť techniky

Vynález sa týka katalyzátorov vo forme dutých granúl, ktoré majú špecifický geometrický tvar a sú vhodné na dehydrogenáciu etylbenzénu na styrén.

Doterajší stav techniky

Predchádzajúca a v súčasnosti posudzovaná prihláška od tohto prihlasovateľa opisuje katalyzátory, ktoré majú zložitý geometrický tvar, napríklad dutý cylindrický tvar, s kruhovým alebo viaclaločným priečnym prierezom s pozdĺžnymi otvormi v jednotlivých lalokoch, ktoré sa získajú tvarovaním tlakom z práškov (tabletovanie) s použitím na namastenie mastiva aplikovaného na steny lisovacej komory a na piesty formy.

Výsledné katalyzátory sú charakterizované konštantnými parametrami veľkosti, vysokými charakteristikami odolnosti proti odieraniu a drobeniu, a veľmi úzkou distribúciou polomerov pórov.

Vďaka zmienenému typu porézności a vysokému pomeru medzi geometrickou plochou a objemom častíc, dovoľujú katalyzátory značne zmenšiť pokles tlaku, ktorý sa prejavuje v reaktore s pevnou vrstvou a významne zlepšujú aktivitu a selektivitu katalyzátora.

V patentovej literatúre týkajúcej sa katalytickej dehydrogenácie etylbenzénu na styrén bol takmer vždy záujem namierený na zlepšenie a optimalizáciu chemického zloženia, aby sa dosiahli ešte uspokojivejšie účinnosti. Zlepšenia sa všeobecne získajú zmenou zloženia z hľadiska hlavných zložiek alebo s použitím rôznych promótorov.

Doteraz sa venovala obmedzená pozornosť geometrii katalyzátora.

Význam tvaru sa môže priamo korelovať s tlakom použitým pri procese. Pretože dehydrogenácia je sprevádzaná vzrastom objemu, uľahčuje zníženie tlaku posun rovnováhy smerom k produktu (styrén a vodík), s následným zlepšením konverzie. Preto sa požaduje možnosť úpravy tvaru katalyzátora tak, že umožňuje prácu pri nižšom tlaku (tak sa tiež zníži pokles tlaku vo vrstve katalyzátora).

Okrem toho, dehydrogenačná reakcia sa uskutočňuje v prítomnosti pary, na zníženie parciálneho tlaku styrénu, aby sa rovnováha posunula smerom k tvorbe styrénu.

Na riešenie tohto problému boli urobené dve modifikácie týkajúce sa tvaru:

1. Priemer granuly sa zvýšil (na 5 mm) bez zmeny jej dĺžky. To vyriešilo tento problém len vo veľmi obmedzenom rozsahu, pretože pokles zníženia tlaku sa skutočne dosiahol v dôsledku zmenšenej objemovej hustoty (a teda v dôsledku vzrastu zlomku prázdneho priestoru), ale zároveň poklesol geometrický povrch vystavený katalýze. Výsledkom týchto dvoch kontrastných účinkov bolo zníženie účinnosti.

2. Zaviedli sa tri- alebo päťlaločové geometrické tvary. V tomto prípade sa dosiahol mierne zlepšenie. Treba však mať na mysli, že laločový tvar mal nevýhodu v tom, že ľahšie tvorí prach, pretože laloky sú slabšie body zlomu, oproti pevnému cylindrickému tvaru.

Priemyselne je procesom použitým na tvarovanie katalyzátora extrúzne lisovanie. Treba si všimnúť, že tento technologicky jednoduchý proces má veľmi významné obmedzenia: konkrétne nedovoľuje získanie zložitých geometrických tvarov, zvlášť dutých tvarov.

Čo sa týka zloženia, katalyzátory na dehydrogenáciu etylbenzénu na styrén zahŕňujú oxidy železa, oxidy alkalických

kých kovov alebo kovov alkalických zemín, a iné oxidy vybrané z oxidov céru, molybdénu, volfrámu a chrómu.

Životnosť katalyzátorov sa môže zlepšiť pridaním oxidu chromitého ako stabilizátora. US patent 3,360,597 opisuje katalyzátory, ktoré obsahujú 0,5 až 5 % hmotnostných Cr_2O_3 , ďalej do 80 až 90 % hmotnostných Fe_2O_3 a 9 až 18 % hmotnostných K_2CO_3 . Katalyzátor sa pripravuje podľa spôsobu, ktorý vyžaduje zmiešanie vo vode žltého oxidu železitého, oxidu chromitého a uhličitanu draselného tak, aby sa získala pasta, z ktorej sa získa katalyzátor vo forme cylindrických granúl extrúziou, sušením a kalcináciou.

US patent 5,023,225 opisuje katalyzátor na dehydrogenáciu etylbenzénu na styrén, ktorý je založený na oxide železitom, oxidoch alkalických kovov alebo kovov alkalických zemín, a oxidoch céru, molybdénu alebo volfrámu, charakteristický tým, že žltý oxid železitý sa zmiešava s malými množstvami oxidu chromitého pred lisovaním katalyzátora. Proces lisovania sa charakterizuje tým, že žltý oxid železitý zmiešaný s oxidom chromitým sa zahrieva 500 až 1000 °C, čím sa konvertuje na červený oxid železitý pred zmiešaním zložiek vo forme vlhkej pasty. Lisovanie sa uskutočňuje extrúziou.

Podstata vynálezu

Dehydrogenačné katalyzátory podľa tohto vynálezu majú dutý geometrický tvar (s jedným alebo viacerými pozdĺžnymi otvormi) získaný tvarovaním stlačením (tabletovanie) s metódou, pri ktorej masivo, ktoré sa má použiť, nie je dispergované v objeme prášku, ktorý sa má tvarovať (mastenie v objeme), ale je aplikované na steny lisovacej komory a na piesty formy (externé mastenie).

Výsledné katalyzátory majú, oproti katalyzátorom pripraveným s použitím mastenia v objeme, vyššiu poréznosť, užšiu distribúciu polomerov pórov a zníženú makroporéznosť. Poréznosť je všeobecne medzi 0,15 a 0,35 cm^3/g (určené pomocou absorpcie ortuti). Plocha povrchu je všeobecne medzi 1 a 6 m^2/g (určené metódou BET). Krivka distribúcie pórov nezahŕňa makroporéznosť s priemernými polermi pórov viac ako 5000 nm. Viac ako 50 % porézności má priemerný polomer viac ako 60 nm. Výhodnejšie je polomer medzi 80 a 180 nm.

Katalyzátory ďalej majú konštantnú hodnotu parametra veľkosti. Konštantnosť parametrov veľkosti sa nedá naopak získať procesmi lisovania, ktoré používajú vnútorné mastenie, v dôsledku značných miktrohlín, ktoré sa vyskytujú na časti alebo všetkých katalyzátorových časticách, čo spôsobuje ich krehnutie a následnú deformáciu.

Pre tieto deformácie sa proces, ktorý používa mastenie v objeme, nepoužil nikdy v priemyselnej praxi na výrobu dutých granulárnych katalyzátorov. Ďalej sa zistilo, že katalyzátory podľa tohto vynálezu sa charakterizujú mechanickými vlastnosťami, zvlášť axiálnou medznou pevnosťou v ťahu (v smere osi otvorov), významne vyššími než je pre zodpovedajúce katalyzátory získané mastením v objeme. Axiálna medzná pevnosť v ťahu je vyššia ako 15 N/časticu a je výhodne medzi 20 a 80 N/časticu. Odolnosť proti oderu je tiež vysoká. Percento prachu je všeobecne menej ako 3 % hmotnostné. Pri katalyzátoroch získaných extrúziou je odolnosť proti oderu všeobecne medzi 4 a 8 % hmotnostných. Katalyzátory podľa tohto vynálezu, vďaka skutočnosti, že sú duté, dovoľujú dosiahnuť vyššiu konverziu pri rovnakej hmotnosti v porovnaní s katalyzátormi s plným tvarom.

Ďalej väčšia prítomnosť prázdneho priestoru poskytnutá týmito katalyzátormi dovoľuje pracovať pri rovnakej

prietokovej rýchlosti pri nižších tlakoch pri procese, než sa vyžaduje pri použití katalyzátorov s plným tvarom.

Väčšia prítomnosť prázdnych priestorov dovoľuje pracovať s pomermi zmesi para/etylbenzén vyššími, než sú tieto pomery použiteľné pri katalyzátoroch s plným tvarom, čím sa získa zvýšená konverzia pri rovnakom tlaku pri procese.

Hmotnostný pomer para/etylbenzén použiteľný s katalyzátormi podľa tohto vynálezu je vyšší ako 1,5 a môže sa zvýšiť na 2,5 alebo viac.

Prítomnosť otvorov dovoľuje pracovať s nižšou hrúbkou steny, než pri katalyzátoroch s plným tvarom a preto lepšie používať hmotu katalyzátora. Minimálna hrúbka steny, ktorá sa môže dosiahnuť s týmito katalyzátormi je medzi 0,6 a 0,8 mm.

Pri rovnakej hmotnosti je katalytická hmota, ktorá sa môže použiť s katalyzátormi podľa tohto vynálezu, najmenej 1,5-krát vyššia ako pre katalyzátory s plným tvarom, ktoré majú minimálny priemer 3 mm, ktoré sú porovnateľné mechanickými vlastnosťami pri praktickom použití.

Zníženie tlaku pozorované s trojlokovými katalyzátormi podľa tohto vynálezu je najmenej 1,3-krát nižšie ako pre katalyzátory s plným tvarom pri rovnakom exponovanom geometrickom povrchu.

Mastivá použité v metóde podľa tohto vynálezu zahrnujú tuhé látky alebo kvapaliny schopné znížiť koeficient trenia medzi práškom, ktorý sa má tabletovať a tými časťami stroja, ktoré prichádzajú do styku s týmto práškom.

Príkladmi vhodných masťv sú kyselina stearová a palmitová, alkalické soli a soli alkalických zemín s týmito kyselinami, ako napríklad stearát horečnatý a draselný; sadze, mastenec, mono- a tri-glyceridy, ako napríklad glycerínmonostearát a monooleát, parafínový olej, perfluórpolyétery.

Kvapalná masťva sa môžu použiť v roztoku alebo ako disperzný systém v disperzantoch.

Množstvo kvapalných masťv je vo všeobecnosti medzi 0,025 a 25 mg na granulu.

Pevné masťva sa môžu aplikovať poprúšením lisovacej komory a piestov, čím sa tieto pokryjú tenkou vrstvou práškového masťva nesenou kontinuálnym prúdom vzduchu alebo iného plynu, takže sa dosiahne optimálny rozptýl tuhej látky.

Lisovacia komora a piesty môžu byť vyrobené zo samomastiach materiálov alebo pokryté so samomastiachimi materiálmi, ako je napríklad polytetrafluóretylén alebo keramický materiál. To umožňuje vyhnúť sa použitiu masťva alebo sa môže jeho množstvo znížiť.

Katalyzátory podľa tohto vynálezu majú výhodne dutý cylindrický tvar s jedným alebo viacerými pozdĺžnymi otvormi. V prípade katalyzátorov s dvoma alebo viacerými pozdĺžnymi otvormi majú osi, ktoré sú v podstate paralelné navzájom a na os granuly, a tiež sú navzájom ekvidistančné.

Pozdĺžne otvory majú výhodne kruhový prierez. V prípade katalyzátorov s tromi pozdĺžnymi otvormi tvoria osi, vzhľadom na priečny prierez častice, rohy v podstate rovnostanného trojuholníka; tieto rohy sú orientované smerom k bodom, kde sa priečny prierez dotýka vonkajšieho obvodu. Laloky sú výhodne cylindrické a kruhové, navzájom identické a koaxiálne s pozdĺžnymi otvormi.

Granuly môžu tiež mať v podstate trojuholníkový prierez so zaokrúhlenými vrcholmi.

Pomer medzi rozstupom otvorov (t.j. vzdialenosť medzi ich zodpovedajúcimi osami) a priemerom týchto otvorov je výhodne medzi 1,15 a 1,5 a výhodnejšie medzi 1,3 a 1,4.

Pomer medzi výškou častice a rozstupom otvorov je výhodne medzi 1,5 a 2,5 a výhodnejšie medzi 1,7 a 2,3.

V prípade katalyzátorov, ktoré majú kruhový priečny prierez, je pomer medzi polomerom zakrivenia každého laloku a rozstupom otvorov výhodne medzi 0,6 a 0,9, výhodnejšie medzi 0,7 a 0,8. Pomer medzi polomerom zakrivenia lalokov a polomerom pozdĺžnych otvorov je výhodne medzi 1,3 a 2,7, výhodnejšie medzi 1,8 a 2,10. Pomer medzi polomerom kruhu opísaného okolo priečného prierezu a polomeru zakrivenia kruhových lalokov je výhodne medzi 1,6 a 2, výhodnejšie medzi 1,7 a 1,85. Pomer povrch-k-objemu granúl vo viaclaločnej verzii je výhodne vyšší ako 2,0 a výhodnejšie vyšší ako 2,2.

V prípade katalyzátorov, ktoré majú trojuholníkový priečny prierez je pomer medzi polomerom zakrivenia zaoblených rohov a rozstupom otvorov výhodne medzi 0,6 a 0,9 a výhodnejšie medzi 0,7 a 0,8. Pomer medzi polomerom kruhu opísaného okolo priečného prierezu a polomerom zakrivenia zaoblených rohov je výhodne medzi 1,6 a 2, výhodnejšie medzi 1,7 a 1,85. Pomer povrch-k-objemu granúl vo verzii s trojuholníkovým prierezom je výhodne vyšší ako 2,0 a výhodnejšie vyšší ako 2,2.

Na prípravu katalyzátorov podľa tohto vynálezu sa prášok obsahujúci prekursor a/alebo aktívne zložky katalyzátora zmieša za sucha alebo sa zmieša s prídavkom malého množstva vody, aby sa získala zmes, ktorá obsahuje rovnomerne distribuované zložky.

Výsledná zmes sa podrobí cyklu sušenia a/alebo kalcinácie pri teplote medzi 120 a 1000 °C v čase, ktorý je dostatočný na odstránenie vody a prchavých produktov rozkladu.

Použitý tlak je všeobecne vyšší ako 100 kg/cm² a môže dosiahnuť 1000 kg/cm² alebo viac.

Ďalej sa zistilo, a tvorí to ďalší aspekt tohto vynálezu, že katalyzátory s mechanickými charakteristikami, zvlášť axiálnou medznou pevnosťou v ťahu, ktoré spadajú medzi tieto hodnoty pri katalyzátoroch, ktoré sa môžu získať lisovaním s vonkajším masťvom, sa tiež môžu dosiahnuť tvarovaním s použitím masťva v objeme, za predpokladu, že prášok sa pred tvarovaním podrobí tepelnému opracovaniu, ktoré je schopné zabezpečiť to, že reakcie rozkladu, ktoré sa prejavujú stratou hmotnosti, prebehnú pred krokom lisovania. V tomto prípade sa vnútorné masťvo použije v množstve, ktoré je menšie ako 5 % hmotnostných.

Výsledný prášok je vhodný na prípravu granúl požadovaného tvaru a veľkosti s použitím metód formovania tlakom.

Po formovaní sa granuly kalcinujú pri 600 až 900 °C.

Promótor a stabilizátor, ako je napríklad oxid vápenatý, horečnatý, chromitý, molybdenový a volfrámový, sa môžu distribuovať v hmote granuly alebo na jej povrchu. Na depozíciu požadovanej zložky na povrch sa môžu použiť rôzne metódy. Napríklad sa zložka alebo zložky môžu nastriekať na granuly počas tabletovania po kroku vonkajšieho masťva.

Je ďalej možné použiť masťvo, ktoré pôsobí ako prekursor požadovanej látky, napríklad stearát alkalického kovu a kovov alkalických zemín.

Tieto látky sa po kalcinácii konvertujú na zodpovedajúce oxidy alebo zmiešané oxidy, alebo soli.

Je možné použiť ďalšie zmesi masťv a oxidov alebo ďalšie katalyticky aktívne látky a nastriekať tenkú vrstvu na povrch granúl počas tvarovania.

Ako alternatíva je možné pokryť katalyzátorové granuly tenkou vrstvou opracovaním v stupni, ktorý je oddelený od tabletovania a robí sa po ňom. Podľa výhodnej metódy

dy katalyzátorové granuly na výstupe z kalcinačného stupňa sú terčom, pričom sú zahrievané na teplotu 80 až 200 °C, roztoku alebo disperzie promótora alebo stabilizujúcich oxidov, alebo solí kovov nanášaných pomocou dýzy. Koncentrácia disperzie, čas kontaktu a teplota, pri ktorej sa uskutočňuje depozícia, sa môže meniť tak, aby zabezpečila rýchle a úplné odparenie vody alebo inej dispergačnej kvapaliny, aby sa vytvorila povrchová vrstva, ktorá má požadovanú hrúbku, všeobecne medzi 0,1 a 100 µm.

V zmysle konečného hmotnostného zloženia, vyjadreného ako oxidy, obsahujú katalyzátory 50 až 92 % hmotnostných oxidu železitého, 5 až 20 % hmotnostných oxidu alkalického kovu, 0,5 až 14 % hmotnostných oxidu kovu alkalických zemín, 2 až 10 % hmotnostných oxidu prvku z radu lantanidov, 0,5 až 6 % hmotnostných oxidu kovu zo šiestej skupiny periodickej tabuľky.

Spomedzi oxidov alkalických kovov je výhodným oxid draselný, kým spomedzi oxidov kovov alkalických zemín sú výhodnými oxidy horečnatý a vápenatý. Spomedzi oxidov z radu lantanidov je výhodným oxid ceritý, a spomedzi oxidov skupiny VI sú výhodnými oxidy molybdénu a volfrámu.

Ako prekurzory aktívnych zložiek je napríklad možné použiť hydroxid železitý, dusičnan alebo uhličitan železitý, hydroxid alebo uhličitan draselný, uhličitan ceritý alebo molybdénan amónny.

Reprezentatívne, ale neobmedzujúce zloženie je nasledujúce, vyjadrené ako % hmotnostné oxidov:

$\text{Fe}_2\text{O}_3=78\%$, $\text{K}_2\text{O}=12\%$, $\text{CeO}_2=5\%$, $\text{MgO}=2\%$, $\text{WO}_3=0,9\%$, $\text{MoO}_3=2,1\%$.

Ďalšie reprezentatívne zloženie, znova vyjadrené ako % hmotnostné oxidov je:

$\text{Fe}_2\text{O}_3=74\%$, $\text{K}_2\text{O}=6\%$, $\text{CeO}_2=10\%$, $\text{MgO}=4\%$, $\text{WO}_3=6\%$.

Katalyzátory, ktoré majú nerovnomerné zloženie, získané povrchovou depozíciou promótora a stabilizačných zložiek na granulách, obsahujú 40 až 95 % hmotnostných oxidu železitého, 5 až 30 % hmotnostných oxidu alkalického kovu, 0,05 až 4 % hmotnostného oxidu kovu alkalických zemín, 0,1 až 10 % hmotnostných oxidu prvku z radu lantanidov, 0,05 až 4 % hmotnostného oxidu chrómu, molybdénu alebo volfrámu.

Po oxide železitom sú zvlášť výhodné oxid draselný, oxid vápenatý, oxid horečnatý, oxid ceritý a oxidy chrómu, molybdénu a volfrámu.

Ďalej sú uvedené výhodné ale nie obmedzujúce príklady zloženia. Hviezdička označuje zložku, ktorá môže byť deponovaná na povrchu.

% Fe_2O_3	% K_2O	% CeO_2	% MgO	% CaO	% Cr_2O_3	% HfO_2	% VO_3
78	12	5	2	0,09*	/	2,1	0,9
78	14	5	0,1*	/	/	2	0,9
74,5	16,1	9,6	4,0	/	/	/	5,8
78	12	5	2,9	/	/	2	0,1*
78	12	5	4	/	/	0,1*	0,9
78	14	5	2,8	/	/	0,1*	0,1*
78	12	5	4,6	/	0,1*	0,1*	0,1*

Reakcia dehydrogenácie etylbenzénu na styren sa obvykle uskutočňuje pri teplote 540 až 650 °C pri tlakoch, ktoré sú vyššie, nižšie alebo rovnaké ako atmosférický tlak. Nízke tlaky sú výhodné z termodynamických dôvodov, pretože dovoľujú vyššie konverzie pri rovnakej teplote.

Nasledujúce príklady sa poskytujú na ilustrovanie a nie na obmedzenie vynálezu.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Analytické stanovenia

Axiálna medzná pevnosť v ťahu sa stanovila podľa ASTM D 4179/82; zdanlivá hustota („sklepaná“) sa určila podľa ASTM D 4164/82.

Porovnávací príklad 1

Zmiešaním hydratovaného oxidu železitého, uhličitanu ceritýho, uhličitanu horečnatého a oxidu volfrámového s vodným roztokom hydroxidu draselného sa pripravila pasta tak, že sa získal konečný katalytický produkt, ktorý mal nasledujúce zloženie (vyjadrené ako hmotnostné % oxidov).

Oxidy	% hmotnostné
Fe_2O_3	76,1
K_2O	14,0
CeO_2	6,5
MgO	2,5
VO_3	0,9

Pasta sa extrudovala tak, aby sa tvorili granuly s dĺžkou 5 mm a priemerom 3,5 mm. Extrudované granuly sa sušili pri 150 °C počas 16 hodín a potom sa kalcinovali pri 400 °C počas 2 hodín. Niektoré granuly sa kalcinovali pri 700 °C počas 2 hodín. Tieto granuly tvoria katalyzátor 1.

Príklad 1

Polovica granúl pripravená podľa porovnávacieho príkladu 1 sa rozomlela a tabletovala sa (s použitím kyseliny stearovej ako externého mastiva. Piest a cylindrická komora tabletovacieho zariadenia sa pokryla tenkou vrstvou kyseliny stearovej, nanesej kontinuuálne prúdom vzduchu. Tabletovali sa cylindre dlhé 4 mm, s pozdĺžnym otvorom, ktorý mal priemer 2 mm. Použitý tlak bol 500 kp/cm².

To je katalyzátor č. 2. Axiálna medzná pevnosť v ťahu tohto katalyzátora bola 13,4 N/časticu.

Príklad 2

Polovica granúl pripravená podľa porovnávacieho príkladu 1 sa rozomlela a tabletovala sa (s použitím kyseliny stearovej ako externého mastiva) v trojlalokovom tvare s tromi paralelnými pozdĺžnymi otvormi, ktoré mali vnútorný priemer 1,3 mm, s hrúbkou steny 0,8 mm, polomerom obvodu 2,5 mm a výškou 5 mm. Otvory boli umiestnené v rohoch rovnostranného trojuholníka. Tablety sa kalcinovali pri 700 °C počas 2 hodín.

To je katalyzátor č. 3. Axiálna medzná pevnosť v ťahu tohto katalyzátora bola 20,9 N/časticu.

Príklad 3

Katalyzátor, ktorý mal nasledujúce hmotnostné zloženie, vyjadrené ako oxidy, sa pripravil spôsobom z porovnávacieho príkladu 1:

$\text{Fe}_2\text{O}_3=74,5\%$, $\text{K}_2\text{O}=6,1\%$, $\text{CeO}_2=9,6\%$, $\text{MgO}=4,0\%$, $\text{WO}_3=5,8\%$.

Ako Fe_2O_3 sa použil Fe_2O_3 v červenej sféroidnej forme. K_2O sa zaviedol ako KOH.

Kalcinácia sa uskutočnila pri 800 °C počas 4 hodín. To je katalyzátor č. 4.

Príklad 4

Časť granúl pripravených podľa príkladu 3 sa rozomlela a tabletovala spôsobom z príkladu 2 tak, že sa získali trojlalokové granuly s tromi otvormi, ktoré mali charakteristiky špecifikované v príklade 2.

Ako masivo sa použil namiesto kyseliny stearovej stearan horečnatý.

Axiálna medzná pevnosť v ťahu tohto katalyzátora bola 32 N/časticu; 38 % objemu bolo tvorených pórmí, ktoré mali polomer 60 až 100 nm, 11 % pórmí, ktoré mali 80 až 100 nm, 12 % pórmí, ktoré mali polomer 100 až 200 nm a 6 % pórmí, ktoré mali polomer 200 až 400 nm.

Nevyskytovali sa makroporéznošti s polomerom viac ako 5000 nm.

Plocha povrchu katalyzátora bola 4,9 m²/g; poréznošť bola 0,17 ml/g. To je katalyzátor č. 5.

Príklad 5

Katalyzátory č. 1, 2, 3, 4 a 5 sa testovali v ocelovom reaktore s vnútorným priemerom 35 mm. V každom teste sa umiestnilo 200 cm³ katalyzátora do reaktora a podoprelo sa ocelovým roštom. Pre každý katalyzátor sa robili testy pri 570 °C, 590 °C a 610 °C; v týchto testoch sa para a etylbenzén, predhriate na uvedené teploty, prepúšťali cez vrstvu katalyzátora s hmotnostným pomerom voda/etylbenzén 2,4; výstupný tlak bol 105 kPa a hodinová priestorová rýchlosť bola 0,5. Vzorky reakčných produktov sa odoberali počas 2 hodín potom, ako sa systém stabilizoval počas najmenej 20 hodín pre jednotlivé podmienky. V nasledujúcej tabuľke sú uvedené percentá konverzie a molové selektivity.

TABUĽKA 1

	Teplota (°C)	% konverzie	% selektivity
Kat. 1 BD=1,08	570	50,31	93,3
	590	62,47	91,34
	610	74,62	88,05
Kat. 2 BD=1,01	570	54,66	93,34
	590	64,85	91,52
	610	75,34	88,73
Kat. 3 BD=0,857	570	55,12	93,53
	590	65,43	91,70
	610	76,17	89,08
Kat. 4 BD=1,42	570	60	88
Kat. 5 BD=1,08	570	60	90,5

BD = zdaniľvá hustota v g/ml.

má polomer viac ako 60 nm a kde sa nevyskytuje makroporéznošť s polomerom viac ako 5000 nm.

3. Katalyzátory podľa nárokov 1 a 2, **v y z n a č u j ú c e s a t ý m**, že sú vo forme cylindrických granúl s jedným alebo viacerými pozdĺžnymi otvormi, ktoré sú paralelné navzájom a na os granuly.

4. Katalyzátory podľa nárokov 1 a 2, **v y z n a č u j ú c e s a t ý m**, že sú vo forme viaclaločkových granúl, ktoré sú koaxiálne k pozdĺžnym otvorom.

5. Katalyzátory podľa nároku 4, **v y z n a č u j ú c e s a t ý m**, že sú vybavené s tromi otvormi, kde pomer medzi rozstupom otvorov a priemerom týchto otvorov je medzi 1,15 a 1,5 a pomer medzi výškou častice a rozstupom otvorov je medzi 1,5 a 2,5.

6. Katalyzátory vo forme granúl, ktoré majú presne ohraničený cylindrický tvar, vybavený jedným alebo viacerými pozdĺžnymi otvormi, použiteľné na dehydrogenáciu etylbenzenu na styren, obsahujúce ako aktívne zložky oxid železitý a promótor vybrané z oxidov kovov alkalických zemín, oxidov prvku z radu lantanidov a oxidov chrómu, volfrámu a molybdenu, **v y z n a č u j ú c e s a t ý m**, že majú axiálnu medznú pevnosť v ťahu (v smere osi otvorov) viac ako 15 N/časticu.

7. Katalyzátory podľa nároku 6, **v y z n a č u j ú c e s a t ý m**, že axiálna medzná pevnosť v ťahu je medzi 20 a 80 15 N/časticu.

8. Katalyzátory podľa nárokov 6 a 7, **v y z n a č u j ú c e s a t ý m**, že sú vo forme viaclaločkových granúl s lalokmi, ktoré sú koaxiálne na os otvorov a kde pomer medzi rozstupom otvorov a priemerom týchto otvorov je medzi 1,15 a 1,5 a pomer medzi výškou granuly a rozstupom otvorov je medzi 1,5 a 2,5.

9. Spôsob dehydrogenácie etylbenzenu na styren, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sú použité katalyzátory vybrané z katalyzátorov podľa predchádzajúcich nárokov 1 až 8.

10. Spôsob podľa nároku 9, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že hmotnostný pomer para/etylbenzén použitý pri dehydrogenácii etylbenzenu je vyšší ako 1,5.

Koniec dokumentu

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Katalyzátory vo forme granúl, ktoré majú presne ohraničený cylindrický tvar, vybavený jedným alebo viacerými pozdĺžnymi otvormi, použiteľné na dehydrogenáciu etylbenzenu na styren, obsahujúce ako aktívne zložky oxid železitý a promótor vybrané z oxidov kovov alkalických zemín, oxidov prvku z radu lantanidov a oxidov chrómu, volfrámu a molybdenu, **v y z n a č u j ú c e s a t ý m**, že sú získané tvarovaním tlakom z práškov z prekurzorov a/alebo aktívnych zložiek pri použití na masenie mastiva aplikovaného na steny lisovacej komory a na piest lisovacej formy.

2. Katalyzátory vo forme granúl, ktoré majú presne ohraničený cylindrický tvar, vybavený jedným alebo viacerými pozdĺžnymi otvormi, použiteľné na dehydrogenáciu etylbenzenu na styren, obsahujúce ako aktívne zložky oxid železitý a promótor vybrané z oxidov kovov alkalických zemín, oxidov prvku z radu lantanidov a oxidov chrómu, volfrámu a molybdenu, **v y z n a č u j ú c e s a t ý m**, že majú poréznošť medzi 0,15 a 0,35 cm³/g a kde na krivke distribúcie polomerov pórov viac ako 50 % pórov