(12) **PATENTTIJULKAISU**
PATENTSKRIFT

FI000116041B

(10) **FI 116041 B**

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats **15.09.2005**

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

B01J 23/62 // C07C 5/333

(21) Patenttihakemus - Patentansökning **942019**

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag **02.05.1994**

(24) Alkupäivä - Löpdag **02.05.1994**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig **04.11.1994**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

03.05.1993 US 055343 P

SUOMI – FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(73) Haltija - Innehavare

1 •Krupp Uhde GmbH, Friedrich-Uhde-Strasse 15, 44141 Dortmund, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Khare,Gyanesh P., 2657 Williamsburg, Bartlesville, OK 74006, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 •Porter,Randall Alan, 5307 Ranch Road, Bartlesville, OK 74006, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab
Jaakonkatu 3 A, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä dehydrogenaatiokatalysaattorin valmistamiseksi
Förfarande för framställning av en dehydrogeneringskatalysator

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP 454022 A1, GB 1393715 A, WO 91/17825 A1

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinnön kohteena on menetelmä valmistaa dehydrogenaatiokatalysaattori, joka on tyypiltään sellainen, että siinä sinkkialuminaattia sisältävä alusta impregnoidaan impregnointiliuoksen sisältämällä vähintään joko platinalla tai tinalla, parannuksena on alustan impregnointi samanaikaisesti sekä platinalla että tinalla saattamalla alusta kosketuksiin impregnointiliuoksen kanssa, joka sisältää liuoksena tinayhdistettä, platinayhdistettä ja karboksyylihappoa. Näin valmistettua katalysaattoria voidaan käyttää dehydrogenaatioon höyryn läsnäollessa vähintään yhdelle alkaanille, joka sisältää 2-8 hiiliatomia per molekyyli.

Uppfinningen avser ett förfarande för framställning av en dehydrogenationkatalysator av typ i vilken ett underlag innehållande zinkaluminat impregneras åtminstone antingen med platin eller med tenn av en impregneringslösning, förbättringen består av att underlaget impregneras samtidigt med både platin och tenn genom att omsätta underlaget med impregneringslösningen som innehåller upplöst tennkomposition, platinkomposition och karboxylsyra. På så sätt framställda katalysatorn duger till dehydrogenation i närvaro av ånga av åtminstone en alkan innehållande 2-8 kolatomer per molekyl.

Menetelmä dehydrogenaatiokatalysaattorin valmistamiseksi

Tämän keksinnön kohde on platinaa ja tinaa sinkkialuminaattialustalla sisältävän katalysaattorin valmistus. Tällaista katalysaattoria voidaan käyttää alkaanidehydrogenaatiossa.

Valmistettaessa sinkkialuminaattipitoisella alustalla platinaa ja tinaa sisältävää dehydrogenaatiokatalysaattoria on tunnettua impregnoida alusta platinalla ja/tai tinalla saattamalla alusta kosketuksiin impregnointiliuoksen kanssa, joka sisältää vähintään joko platinayhdistettä tai tinayhdistettä siihen liuenneena. On kuitenkin toivottavaa parantaa tällaisten dehydrogenaatiokatalysaattoreiden aktiivisuutta (ts. konvertoitumista), olefiiniselektiivisyyttä sekä deaktivoitumisnopeutta.

Tämän keksinnön kohteena on dehydrogenaatiokatalysaattori, johon kuuluu sinkkialuminaattipitoinen alusta, joka on impregnoitu impregnointiliuoksen platinalla ja/tai tinalla ja joka pystyy entistä parempaan alkaanidehydrogenaation mitä tulee aktiivisuuteen, olefiiniselektiivisyyteen (erityisesti mono-olefiinit) sekä deaktivoitumisnopeuteen.

Näihin tavoitteisiin päästään tämän keksinnön kohteiden avulla, joita seuraavaksi kuvataan.

Keksinnön kohde on patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä valmistaa dehydrogenaatiokatalysaattori, joka on tyypiltään sellainen, että siinä sinkkialuminaattia sisältävä alusta impregnoidaan impregnointiliuoksen sisältämällä vähintään joko platinalla tai tinalla, parannuksena on alustan impregnointi samanaikaisesti sekä platinalla että tinalla saattamalla alusta kosketuksiin impregnointiliuoksen kanssa, joka sisältää liuoksena tinayhdistettä, platinayhdistettä, oksaalihappoa ja epäorgaanista happoa.

Dehydrogenaatiokatalysaattoria, joka valmistetaan yllä kuvatun menetelmän avulla, voidaan käyttää suoritettaessa dehydrogenaatio vähintään yhdelle alkaanille, joka sisältää 2–8 hiiliatomia per molekyyli höyryn läsnäollessa vähintään yhdeksi alkeeniksi.

Myöhemmissä esimerkeissä osoitetaan, että tämän keksinnön mukaisesti valmistettu dehydrogenaatiokatalysaattori on alkaanidehydrogenaatiossa aktiivisempi,

olefiiniselektiivisempi (erotyisesti mono-olefiinit) ja deaktivoituu hitaammin kuin verrokkikatalysaattorit, jotka valmistetaan alan aiemmin tunnetuin menetelmin.

Suositeltavassa sinkkialuminaattipitoisen alustan valmistusmenetelmässä sinkkialuminaatti valmistetaan menetelmällä, jossa sekoitetaan (edullisesti kuivana sopivassa myllyssä) sopivat määrät (edullisesti noin ekvimolaariset määrät) sinkkioksidia ja aluminiumoksidia, lisätään vettä tai vedellä laimennettua happoliuosta kuten laimeaa etikkahappoliuosta samalla kuin sekoittamista jatketaan, kuivataan saatava märkä seos (edullisesti noin 150–250 °C:ssa) ja kalsinoidaan sitten (edullisesti ilmakuumennuksella) kuivattu seos tarpeeksi korkeassa lämpötilassa (edullisesti noin 750–1200 °C, edullisemmin noin 750–1000 °C) tarpeeksi kauan aikaa (edullisesti noin 1–10 tuntia) sinkkialuminaatin muodostamiseksi. Käytettävä aluminiumoksidi voi olla missä tahansa sopivassa muodossa, esimerkiksi hydratoituna tai liekkihydratoituna, mutta edullisesti hydratoituna aluminiumoksidina ja kaikkein edullisimmin aluminiumoksidimonohydraattina kuten böömiittinä tai pseudoböömiittinä. Sekoitusvaiheen aikana voi läsnä olla erilaisia muita lisäaineita, kuten grafiittia ja/tai kalsiumaluminaattia. Kalsiumaluminaatin liittäminen alustaan on erityisen suositeltavaa. Aika, joka tarvitaan perinpohjaiseen sekoittamiseen ensin kuivana ja sitten veden tai vesipitoisen happoliuoksen kanssa riippuu käytettävästä sekoituslaitteistosta, sekoitettavien aineosien määrästä samoin kuin muista valmistusvaiheen parametreistä. Edellä kuvattu kuiva seos voidaan edullisesti kostuttaa vedellä ja suorittaa sitten ekstruointi, tabletointi, granulointi tai muu sopiva prosessointi ennen kalsinointia. Haluttaessa tällaisen kuivan seoksen prosessoinnissa voidaan käyttää sopiva liukastetta, esimerkiksi sinkkistearaattia.

Kun on valmistettu alusta se impregnoidaan samanaikaisesti platinalla ja tinalla saattamalla alusta kosketuksiin impregnointiliuoksen kanssa, joka sisältää ainakin platinayhdistettä, tinayhdistettä ja karboksyylihappoa. Kosketuksiinsaattamisvaihe voidaan toteuttaa millä tahansa sopivalla tavalla, esimerkiksi sumuttamalla alusta impregnointiliuoksella tai upottamalla alusta impregnointiliuokseen niin pitkäksi aikaa, että olennaisesti kaikki liuennut platina ja tina leviää alustaan. Silloin kun alustaa sumutetaan on tavallista käyttää sellaista impregnointiliuosmäärää, joka suurin piirtein vastaa alustan huokostilavuutta ja pitämällä mielellään sen jälkeen sopiva "vanhenemisjakso", noin 0,1 - noin 24 h, edullisemmin noin 0,25–1 h, jonka aikana olennaisesti kaikki liuennut platina ja tina leviää alustaan. Silloin kun alusta upotetaan impregnointiliuokseen käytetään tavallisesti liuosmäärää, joka vastaa noin 1–2 kertaisesti impregnoitavan alustan tilavuutta.

Mitä tulee impregnointiliuoksen koostumukseen tällainen liuos sisältää, kuten jo tuotin esiin, platinayhdistettä, tinayhdistettä ja karboksyylihappoa liuoksena, ja edullisesti se sisältää vielä epäorgaanista happoa. Vielä edullisemmin impregnointiliuos on vesiliuos, joka muodostuu olennaisesti vedestä, platinayhdisteestä, tinayhdisteestä, karboksyylihaposta ja epäorgaanisesta haposta. Suositeltavat painoprosenttimäärät platinaa platinayhdisteessä, tinaa tinayhdisteessä, karboksyylihappoa ja epäorgaanisia happoja ovat seuraavat, suhteessa alustan painoon: edullisesti noin 0,05–5 paino-%, edullisimmin 0,1–1 paino-% platinaa, edullisesti noin 0,01–5 paino-%, edullisimmin 0,1–2 paino-% tinaa, edullisesti noin 1–30 paino-%, edullisimmin 5–20 paino-% karboksyylihappoa ja edullisesti noin 0,1–10 paino-%, edullisimmin 1–5 paino-% epäorgaanista happoa. Platinayhdisteen, tinayhdisteen, karboksyylihapon ja epäorgaanisen hapon määrä sopivassa liuottimessa kuten vedessä ei ole mitenkään ratkaisevan tärkeä kunhan aineosat pysyvät liuoksessa ja niitä on läsnä haluttu määrä suhteessa alustan painoon.

Keksinnössä voidaan käyttää mitä tahansa platinayhdistettä, jolla saadaan impregnoitua alusta impregnointiliuoksen platinalla. Sopivia platinayhdisteitä ovat muun muassa platinakloridi, klooriplatinahappo, ammoniumklooriplatina, platinadiamiinioksalaatti ja platinatetra-amiinikloridi. Erityisen suositeltava on klooriplatinahappo.

Keksinnössä voidaan käyttää mitä tahansa tinayhdistettä, jolla saadaan impregnoitua alusta impregnointiliuoksen tinalla. Sopivia tinayhdisteitä ovat muun muassa tinahalidit, -nitraatit, -oksalaatit, -asetaatit, -oksidit ja -hydroksidit. Suositeltavimpia ovat tinahalidit, erityisesti stannokloridi.

Karboksyylihappo on määritetty tässä ja oheisissa patenttivaatimuksissa miksi tahansa orgaaniseksi hapoksi, jossa on vähintään yksi terminaalinen karboksyyliryhmä (COOH). Suositeltavia karboksyylihappoja ovat esimerkiksi oksaalihappo, muurahaishappo, etikkahappo, sitruunahappo ja meripihkahappo. Erityisen suositeltava on oksaalihappo.

Sopivia epäorgaanisia happoja ovat esimerkiksi kloorivetyhappo, typpihappo, rikkihappo, fluorivetyhappo ja fosforihappo. Suositeltavin on kloorivetyhappo.

Impregnointiliuoksen eri aineosat voidaan sekoittaa missä järjestyksessä tahansa keksinnön joidenkin laajempien piirteiden puitteissa, mutta on suositeltavaa muodostaa impregnointiliuos yhdistämällä (i) ensimmäinen liuos, joka sisältää platina-

yhdisteen ja karboksyylihapon sekä (ii) toinen liuos, joka sisältää tinayhdisteen ja epäorgaanisen hapon. Sekä ensimmäinen että toinen liuos saisivat edullisesti olla vesiliuoksia. On myös suositeltavaa kuumentaa saatu impregnointiliuos noin 20–90 °C:een, edullisimmin 40–60 °C:een, juuri ennen alustaimpregnointia helpottamaan eri aineosien liukenemista samoin kuin edistämään platinan ja tinan leviämistä alustaan.

Impregnoinnin jälkeen impregnoitu alusta on edullista kuivata noin 80–250 °C:ssa ja suorittaa sitten kalsinointi happipitoisessa ilmakehässä (esimerkiksi ilmalla) lämpötilan ollessa noin 400–600 °C. Saatu kalsinoitu katalysaattori on sitten edullista pestä vedellä mahdollisten ionien (esimerkiksi kloridin) poistamiseksi ja sen jälkeen taas kuivata.

Kuvattuun tapaan valmistettu katalysaattori sisältää tavallisesti seuraavia aineosia painoprosentteina suhteessa katalysaattorin painoon: noin 80–98 paino-% sinkkialuminaattia, noin 0,05–5 paino-% platinaa, noin 0,1–5 paino-% tinaa ja, erityisen edullisen toteutusmuodon mukaan, noin 1–20 paino-% kalsiumalumiaattia. Alkaanidehydrogenaation katalysoimista edistäviä lisäaineosia voi kyllä olla läsnä pieniä määriä, esimerkiksi: Re, Au, Ag, alkalimetallit, Ce ja vastaavat. Yleisesti ottaen katalysaattorin pinta-ala on noin 5 - noin 100 m^2/g. Katalysaattorihiukkaset voivat olla kooltaan ja muodoltaan minkälaisia tahansa, esimerkiksi sylinterimäisiä, pallomaisia, rakeisia tai kartiomaisia.

Tämän keksinnön mukaisessa dehydrogenaatioprosessissa voidaan käyttää mitä tahansa sopivaa alkaania, joka sisältää 2-8 hiiliatomia per molekyyli, esimerkiksi: etaania, propaania, n-butaania, isobutaania, n-pentaania, isopentaania ja niiden seoksia. Erityisen suositeltava on isopentaani.

Alkaanidehydrogenaation toimintaolosuhteet ovat hyvin tunnetut. Läsnä on höyryä edistämässä hiilikarstan muodostumista katalysaattoriin, edistämään syötteen konvertoitumista ja hidastamaan katalysaattorin deaktivoitumista. Reaktiolämpötila on huomattavasti korkeampi kuin normaalin syötealkaanin kiehumispiste (mitattuna 1 atm:ssa), tavallisesti se on noin 500–650 °C, edullisemmin noin 560–610 °C. Höyryn moolimäärä suhteessa hyöyrystettävän syötteen alkaaniin (tai alkaaneihin) on tavallisesti noin 0,5:1 - noin 30:1, edullisesti noin 2:1 - noin 10:1. Paine on tavallisesti noin 0 - noin 200 psig, edullisesti noin 20 - noin 100 psig.

Dehydrogenaatioprosessissa höyry ja höyrystetty alkaani, jotka on edullisesti sekoitettu etukäteen halutussa moolisuhteessa, esikuumennetaan tavallisesti ja saatetaan läpi dehydrogenaatioreaktorin (tai sarjassa peräkkäin tai rinnakkain olevan kahden tai useamman reaktorin), jossa on kiinteä katalysaattoripeti. Höyrystetyn alkaanisyötekaasun (höyry mukaan lukien) kulkunopeus katalysaattorin läpi on tavallisesti noin 100 - noin 10000 kuutiosenttimetriä alkaania per kuutiosenttimetriä katalysaattoria tunnissa, edullisesti noin 500 - noin 2000 $cm^3/cm^3/h$. Höyryn virtausnopeus säädetään halutun höyryn ja alkaanisyötteen moolisuhteen mukaan. Vapaata happea ei olennaisesti ole läsnä dehydrogenaation aikana, sillä O_2 saa muodostumaan suuria määriä ei-toivottuja hiilioksideja (CO ja/tai CO_2) prosessin aikana.

Dehydrogenaatioprosessin aikana katalysaattori menettää jonkin verran katalyyttistä aktiivisuuttaan, osaksi siksi, että katalysaattorin pinnalle muodostuu hiilikarstaa. Kun katalyyttinen aktiivisuus on laskenut alle tehoavan tason (tavallisesti noin 6–30 tuntia virtausta) alkaanisyötettä sisältävä virta keskeytetään ja kuuman katalysaattoripedin läpi saatetaan höyryä ja/tai jotain inerttiä kaasua (esim. N_2, Ar, He) sisältävää puhdistuskaasua (lämpötila noin 500–650 °C, 1–60 minuuttia), niin että saadaan olennaisesti poistettua hiilivedyt reaktorista. Sen jälkeen katalysaattori regeneroidaan, edullisesti käsittelemällä katalysaattoria sopivan ajan vapaata happea sisältävällä kaasulla, edullisesti höyrykäsitellyn ilman virralla. Tavallisesti regenerointilämpötila on noin 450 - noin 750 °C ja höyryn moolisuhde vapaaseen happeen vaihtelee alueella noin 20:1 - noin 200:1. Paine regeneroinnin aikana on tavallisesti noin 0–200 psig, edullisesti noin 20–100 psig. Regeneroinnin kesto riippuu regenerointiolosuhteista ja poistettavan hiilikarstan määrästä. Tavallisesti regenerointiin käytetään noin 0,1–5 tuntia, edullisesti noin 0,2–1 tunti. Sen jälkeen reaktori taas puhdistetaan kaasulla, joka muodostuu höyrystä ja/tai inertistä kaasusta (O_2:n poistamiseksi), alkaanisyötevirtaus aletaan taas ja dehydrogenaatiota jatketaan degeneroidulla katalysaattorikoostumuksella kunnes taas tarvitaan katalysaattoriregenerointia.

Dehydrogenaatioprosessin tuotteiden seoksesta suurin osa on mono-olefiinejä (alkeeneja). Sivutuotteita ovat muun muassa CO, CO_2, parafiinit ja diolefiinit. Kun syötteenä käytetään isopentaania muodostuu pääasiallisesti C_5-mono-olefiinejä kuten 3-metyylibuteeni-1, 2-metyylibuteeni-1 ja 2-metyylibuteeni-2. Näin muodostuneet mono-olefiiniset hiilivedyt voidaan ottaa talteen kun ne on erotettu muista dehydrogenaatioprosessin tuotteiden seoksen aineosista millä tahansa sopivalla menetelmällä kuten jakotislauksella absorptio/desorptiomenetelmillä tai membraa-

nierotustekniikoin. Reagoimaton syöte voidaan sen jälkeen kun se on olennaisesti erotettu muista tuotteiden seoksen komponenteista palauttaa kiertoon katalysaattorin sisältävään dehydrogenaatioreaktoriin.

On selvää, että kohtuulliset muutokset ja muunnelmat ovat mahdollisia tämän keksinnön kohdalla ilman, että poikettaisiin keksinnön suojapiiristä.

Seuraava esimerkki kuvaa keksintöä edelleen rajoittamatta sitä millään tavalla.

Esimerkki

Esimerkin tarkoitus on verrata dehydrogenaatiotuloksia, jotka on saatu kolmella eri katalysaattorilla (katalysaattorit A, B ja C), jotka valmistettiin erilaisin valmistusmenetelmin. Katalysaattorit A ja B ovat vertailukatalysaattoreita ja katalysaattori C on tämän keksinnön mukainen katalysaattori. Seuraavassa kuvataan katalysaattoreiden valmistusta.

Katalysaattori A (Verrokki - tinan saattaminen alustamateriaaliin ja alustan impregnointi sen jälkeen platinayhdistettä sisältävän vesiliuoksen platinalla):
939 g böömiittialuminiumoksidia (Vista Chemical Company, Houston, Texas, tuotenimike "Dispal"), 597 g sinkkioksidia (Zinc Corporation of America, Monaca, Pennsylvania), 19,5 g stannioksidia (Harshaw Chemical Co., Cleveland, Ohio) ja 150 g kalsiumaluminaattia (Secar 71 Cement, LaFarge Calcium Aluminates, Chesapeake, VA) sekoitettiin kuivana viertomyllyssä, 10 minuuttia. Kuivaan seokseen lisättiin 825 mL 1 tilavuusprosentin etikkahappoa sisältävää vesiliuosta 3 minuutissa samalla kuin sekoittamista jatkettiin. Saatua massaa kuivattiin 200 °C:ssa yli yön Blue M -kiertouunissa. Kuivattu materiaali jauhettiin, seulottiin 30 meshin seulalla ja seulan läpäisseeseen jakeeseen sumutettiin vettä sen verran, että saatiin kosteusarvoksi noin 10–11 paino-% suhteessa näin kostutetun materiaalin kokonaispainoon. 34 g sinkkistearaattia sekoitettiin saatuun materiaaliin ja tabletoitiin sitten tabletointikoneessa, josta saatiin 1/8" x 1/8" tabletteja paineen ollessa noin 140 lb.

Sen jälkeen tabletteja kalsinoitiin ilmalla noin 5 tunnin ajan 843 °C:ssa kun 843 °C:een oli päästy noin 6 tunnissa. Kalsinoiduille tableteille sumutettiin kloriplatinahappovesiliuosta, jonka platinapitoisuus sai aikaan noin 0,6 painoprosenttisen platinpitoisuuden alustaan (suhteessa katalysaattorin kokonaispainoon). Kalsinoitujen tablettien päällystämistä impregnointiliuoksella edistettiin suorittamalla sumutus kun tabletit liikkuivat sekoittimessa, joka pyörii pituusakselinsa suuntai-

sesti terävässä kulmassa pystyakseliin nähden. Näin impregnoituja tabletteja ilmakuivattiin 150 °C:ssa 3 tuntia ja kalsinoitiin sitten virtaavassa ilmassa 525 °C:ssa 3 tunnin ajan kun lämpötila oli nostettu 525 °C:een nopeudella 2 °C/min. Poistettaessa olennaisesti kloridi-ionit saadusta kalsinoidusta katalysaattorista katalysaattoria pestiin 3 tuntia vedellä 82–99 °C:ssa ja ilmakuivattiin sitten 150 °C:ssa 3 tuntia ja saatiin lopullinen katalysaattori. Tällainen katalysaattori sisälsi noin 0,6 paino-% platinaa ja noin 1 paino% tinaa suhteessa katalysaattorin kokonaispainoon.

Katalysaattori B (verrokki - samanaikainen alustan impregnointi platinayhdistettä, tinayhdistettä ja epäorgaanista happoa sisältävän vesiliuoksen platinalla ja tinalla): Valmistettaessa ensimmäistä erää alustatabletteja sekoitettiin kuivana viertomyllyssä 10 minuutin ajan 597 g sinkkioksidia (kuvattu edellä), 939 g böömiittialuminiumoksidia (kuvattu edellä) ja 150 g 30 meshiä pienempää kalsiumaluminaattia (kuvattu edellä). Kuivaan seokseen lisättiin hitaasti 825 mL 1 tilavuusprosentin etikkahappoa sisältävää vesiliuosta 15 minuutissa samalla kuin sekoittamista jatkettiin. Sen jälkeen lisättiin samalla sekoittaen 30 g erittäin puhdasta grafiittia (KS-44 –grafiitti. Lonza Inc., Fairlawn, New Jersey). Saatua massaa kuivattiin 200 °C:ssa yli yön Blue M -kiertouunissa. Kuivattu materiaali jauhettiin, seulottiin 30 meshin seulalla ja seulan läpäisseeseen jakeeseen sumutettiin vettä sen verran, että saatiin kosteusarvoksi noin 10,51 paino-% suhteessa näin kostutetun materiaalin kokonaispainoon. Saatu kostea materiaali tabletoitiin samaan tapaan kuin kuvattiin katalysaattorin A kohdalla ja kalsinoitiin sitten ilmalla muhveliuunissa 843 °C:ssa 5 tunnin ajan sen jälkeen 843 °C:een oli noustu noin 6 tunnissa.

Valmistettiin toinen tablettierä samaan tapaan kuin ensimmäinen erä, paitsi että jauhettuun ja seulottuun materiaaliin sumutettiin vettä niin paljon, että kosteusarvoksi tuli 10,01 paino-% 10,51 painoprosentin asemesta. Tämä toinen erä sekoitettiin ensimmäisen alustatablettierän kanssa sekoitetuksi alustatablettieräksi. 210 g tällaista sekoitettua alustatablettierää kuivattiin sitten ilmalla 150 °C:ssa 2 tuntia. 100 g tällaisia kuivattuja alustatabletteja käytettiin sitten valmistettaessa seuraavaksi kuvattu katalysaattori B.

Valmistettiin ensimmäinen liuos liuottamalla 1,58 g klooriplatinahappokiteitä 25 mL:aan vettä. Toinen liuos valmistettiin liuottamalla 1,92 g hydratoitua stannokloridia ($SnO_2.2H_2O$) 3,0 mL:aan konsentroitua kloorivetyhappoa (vesiliuos, joka sisälsi noin 37 paino-% HCl). Näin valmistetut ensimmäinen ja toinen liuos sekoitettiin ja kuumennettiin 50 °C:een, ja saatiin haluttu impregnointiliuos. 100 g mai-

nittuja alustatabletteja sumutettiin impregnointiliuoksella samaan yleiseen tapaan kuin kuvattiin katalysaattorin A kohdalla, ja saatiin impregnoituja tabletteja, joiden annettiin olla huoneen lämpötilassa noin 30 minuutin ajan. Sitten impregnoituja tabletteja kuivattiin yli yön 150 °C:ssa ja kalsinoitiin sitten virtaavassa ilmassa seuraavan kaavion mukaisesti: nousu ympäröivästä lämpötilasta 149 °C:een nopeudella 2 °C/min ja pitäminen 149 °C:ssa 1 tunnin ajan; nousu 149 °C:sta 266 °C:een nopeudella 2°C/min ja pitäminen 266 °C:ssa 2 tunnin ajan; nousu 266 °C:sta 524 °C:een nopeudella 2 °C/min ja pitäminen 524 °C:ssa 5 tunnin ajan; sitten jäähtyminen huoneen lämpötilaan noin 3–4 tuntia. Kloridi-ionit poistuivat saadusta kalsinoidusta katalysaattorista olennaisesti suoritettaessa pesu 15 gallonalla vettä 6 tunnin aikana, ja kun suoritettiin kuivatus yli yön 150 °C:ssa saatiin lopullinen katalysaattori. Tämä katalysaattori sisälsi noin 0,6 paino-% platinaa ja noin 1 paino-% tinaa suhteessa katalysaattorin kokonaispainoon.

Katalysaattori C (keksinnön mukainen - samanaikainen impregnointi platinayhdistettä, tinayhdistettä, karboksyylihappoa ja epäorgaanista happoa sisältävän vesiliuoksen platinalla ja tinalla):
Käytettiin 100 g samoja sekoitetun erän alustatabletteja kuin katalysaattorin B kohdalla valmistettaessa tätä katalysaattoria muutoin samaan tapaan kuin katalysaattori B paitsi että ensimmäinen liuos valmistettiin liuottamalla 15 g oksaalihappoa 25 mL:aan vettä, lisäämällä 1,58 g klooriplatinahappokiteitä ja kuumentamalla sitten 80 °C:een edistämään oksaalihapon liukenemista veteen. Tämä ensimmäinen liuos sekoitettiin toiseen liuokseen ja saatiin samanlainen impregnointiliuos kuin kuvattiin katalysaattorin B kohdalla, sen jälkeen suoritettiin samat katalysaattorin valmistusvaiheet kuin katalysaattorille B. Lopullinen katalysaattori C sisälsi noin 0,6 paino-% platinaa ja noin 1 painoprosentin tinaa suhteessa katalysaattorin kokonaispainoon.

Dehydrogenaatioajot - Kaikkia katalysaattoreita, A, B ja C, käytettiin isopentaanidehydrogenaatioon laboratorioreaktorissa,jonka pituus oli noin 30 cm ja läpimitta noin 2,5 cm. Katalysaattoreiden mukaisesti reaktoriin pantiin useampi materiaalikerros, joita olivat noin 2,5–4 cm korkea katalysaattorikerros, ylempi noin 12,5–15 cm korkea aluminiumoksidikerros katalysaattorikerroksen päällä ja alempi noin 2,5 cm paksu aluminiumoksidikerros katalysaattorikerroksen alapuolella.

Höyrystettiin nestemäistä isopentaania ja vietiin reaktoriin virtausnopeudella 24 cm^3/h, ja reaktoriin syötettiin tulistettua höyryä virtausnopeudella 25,2 cm^3/h, niin että saatiin isopentaanin ja höyryn seos, jossa höyryn ja isopentaanin mooli-

suhde oli 6:1. Muita prosessiolosuhteita olivat katalysaattoripetilämpötila 580 °C ja reaktoripaine 50 psia. Ulos tuleva kaasutuote tutkittiin kaasukromatografian avulla.

Kaikilla katalysaattoreilla dehydrogenaatioajot toteutettiin kiertävällä jatkuvalla virtausprosessilla, jossa oli välivaiheen ilmaregenerointi. Yhden syklin aikana toteutettiin mainituissa lämpötiloissa ja paineissa seuraavat vaiheet: regenerointivaihe, jossa katalysaattoria huuhdeltiin typellä 15 minuuttia noin virtausnopeudella 125 cm^3/min, ilman tuominen vähintään 60 minuutin ajan virtausnopeudella 125 cm^3/min katalysaattoriin ja sitten vielä 15 minuutin typpipuhdistus katalysaattorille, sen jälkeen konvertointi- tai dehydrogenaatiovaihe saattamalla isopentaanin ja höyryn seosta reaktorin ja katalysaattorin läpi noin 7 tuntia. Jokaisella katalysaattorilla suoritettiin kolme tällaista sykliä.

Taulukkoon I on koottu tulokset katalysaattoreiden A, B ja C konvertoitumisesta ja selektiivisyydestä. Katalysaattoreiden konvertoituneita tuotteita olivat ensisijaisesti C_5-mono-olefiinit kuten 3-metyylibuteeni-1, 2-metyylibuteeni-1 ja 2-metyylibuteeni-2, mutta myös pieniä määriä sellaisia sivutuotteita kuin hiilimonoksidi, hiilidioksidi, parafiinit ja diolefiinit. Taulukossa konvertoituminen on ilmoitettu mooliprosentteina syötteestä (isopentaani), ja selektiivisyysarvot on ilmoitettu mooliprosentteina konvertoituneesta syötteestä. Taulukossa I on tiedot kaikista kolmesta syklistä tuotteesta, joka otettiin talteen 1,25 tunnin ja 4,25 tunnin kuluttua jokaisen syklin konvertoitumis- (dehydrogenaatio-) vaiheessa. Lisäksi on annettu keskiarvot 1,25 ja 4,25 tunnista.

Taulukko I
Isopentaanidehydrogenaatio katalysaattoreilla A, B ja C

	Konvertoituminen (mooli-%)			Olefiiniselektiivisyys (mooli-%)			Mono-olefiiniselektiivisyys (mooli-%)		
Sykli 1	**A**	**B**	**C**	**A**	**B**	**C**	**A**	**B**	**C**
1,25 h	NM[a]	31,9	55,1	NM	80,6	91,9	NM	70,5	84,0
4,25 h	NM	25,2	49,1	NM	82,1	90,7	NM	68,6	79,9
Keskiarvo	NM	28,8	51,7	NM	81,0	91,4	NM	68,8	82,3
Sykli 2									
1,25 h	53,0	41,0	56,8	88,2	83,1	91,5	80,6	73,9	83,5
4,25 h	41,3	31,0	47,3	88,7	85,6	91,6	79,2	72,9	82,7
Keskiarvo	46,7	35,8	52,5	88,5	84,3	91,3	80,1	73,2	82,7
Sykli 3									
1,25 h	56,7	34,6	60,2	88,7	84,6	93,0	81,1	74,1	85,1
4,25 h	45,0	26,6	50,0	89,4	85,1	91,7	80,7	70,0	82,5
Keskiarvo	50,8	30,7	55,0	89,1	84,1	91,8	81,0	71,5	83,2

NM[a] tarkoittaa "ei mitattu"

Taulukosta i tulee esiin, että katalysaattori c, joka on tämän keksinnön mukainen, ylsi jatkuvasti suurempaan konvertoitumiseen, suurempaan olefiiniselektiivisyyteen ja suurempaan mono-olefiiniselektiivisyyteen kuin verrokkikatalysaattorit a ja b isopentaanidehydrogenaatiossa.

Taulukkoon ii on koottu tiedot konvertoitumisen vähenemisestä (%) konvertointiprosenttiarvosta hetkestä 1,25 h hetkeen 4,25 h kaikilla katalysaattoreilla ja niiden sykleillä. Tämä konvertoitumisen vähenemisarvo kuvaa hyvin katalysaattorin deaktivoitumista tietyn syklin dehydrogenaatiovaiheen aikana.

Taulukko ii

Katalysaattoreiden a, b ja c konvertoitumisen väheneminen sykleissä 1, 2 ja 3

	Konvertoitumisen väheneminen(%)		
Sykli	**A**	**B**	**C**
1	ND[a]	21	11
2	22	24	17
3	21	23	17

ND[a] tarkoittaa "ei määritetty" tietojen puutteessa

Taulukosta ii voidaan nähdä, että kaikissa sykleissä katalysaattorin c konvertoitumisen väheneminen oli vähäisempää kuin katalysaattoreilla a ja b. Mikä osoitti haluttua hitaampaa deaktivoitumisnopeutta katalysaattorilla c.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä dehydrogenaatiokatalysaattorin valmistamiseksi, jossa menetelmässä sinkkialuminaattia sisältävä alusta impregnoidaan ainakin platinalla tai tinalla, jotka tuodaan impregnointiliuoksesta, **tunnettu** siitä, että tällainen alusta saatetaan kosketuksiin impregnointiliuoksen kanssa, joka sisältää liuoksena tinayhdistettä, platinayhdistettä, oksaalihappoa ja epäorgaanista happoa ja joka impregnointiliuos on muodostettu yhdistämällä (i) ensimmäinen liuos, joka sisältää platinayhdisteen ja oksaalihapon, sekä (ii) toinen liuos, joka sisältää tinayhdisteen ja epäorgaanisen hapon.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että epäorgaaninen happo on kloorivetyhappo.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että platinayhdiste on klooriplatinahappo ja tinayhdiste on stannokloridi.

4. Minkä tahansa edellisten patenttivaatimusten mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että impregnointiliuos sisältää painoprosentteina suhteessa alustan painoon: 0,05–5 % platinaa, metalliin perustuen, 0,1–5 % tinaa, metalliin perustuen, 1–30 % oksaalihappoa ja 0,1–10 % epäorgaanista happoa.

5. Minkä tahansa edellisten patenttivaatimusten mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että impregnointiliuos on vesiliuos.

6. Minkä tahansa edellisten patenttivaatimusten mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että alusta sisältää myös kalsiumaluminaattia, edullisesti 1–20 painoprosenttia kalsiumaluminaattia.

7. Minkä tahansa edellisten patenttivaatimusten mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että impregnoitu alusta kuivataan lämpötilassa 80–250 °C, mitä seuraa kalsinointi happea sisältävässä atmosfäärissä lämpötilassa 400–600 °C.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, **tunnettu s**iitä, että saatu kalsinoitu katalysaattori pestään vedellä ja sen jälkeen kuivataan.

9. Minkä tahansa edellisten patenttivaatimusten mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, dehydrogenaatiokatalysaattori sisältää, kussakin tapauksessa laskettuna

painoprosentteina perustuen katalyytin painoon, 80–98 painoprosentiia sinkkialuminaattia, 0,05–5 painoprosenttia platinaa, 0,1–5 painoprosenttia tinaa ja 1–20 painoprosenttia kalsiumaluminaattia.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av en dehydrogeneringskatalysator, vid vilket en bärare som inbegriper zinkaluminat impregneras med minst en av platina och tenn från en impregneringslösning, **kännetecknat** av att bäraren bringas i kontakt med en impregneringslösning, som i lösning inbegriper en tennförening, en platinaförening, oxalsyra, och en oorganisk syra, varvid impregneringslösningen har bildats genom att kombinera (i) en första lösning, som inbegriper platinaföreningen och oxalsyran, och (ii) en andra lösning, som inbegriper tennföreningen och den oorganiska syran.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att den oorganiska syran är saltsyra.

3. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, **kännetecknat** av att platinaföreningen är kloroplatinsyra och tennföreningen är stannoklorid.

4. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av att impregneringslösningen innehåller, räknat i viktprocent på bärarens vikt: 0,05-5 vikt-% platina, baserat på metall; 0,1-5 % tenn, baserat på metall; 1-30 % oxalsyra; och 0,1-10 % oorganisk syra.

5. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av att impregneringslösningen är en vattenhaltig lösning.

6. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av att bäraren dessutom inbegriper kalciumaluminat, företrädesvis 1-20 vikt-% kalciumaluminat.

7. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av att den impregnerade bäraren torkas vid en temperatur 80-250 °C, följt av kalcinering i en syreinnehållande atmosfär vid en temperatur av 400-600 °C.

8. Förfarande enligt patentkrav 7, **kännetecknat** av att den erhållna kalcinerade katalysatorn tvättas med vatten för att avlägsna kloridjoner och därefter torkas.

9. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av att dehydrogeneringskatalysatorn innehåller, räknat i viktprocent på katalysatorns vikt: 80-98 vikt-% zinkaluminat, 0,05-5 vikt-% platina, 0,1-5 vikt-% tenn, och 1-20 vikt-% kalciumaluminat.