

3502/02



KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

ELJÁRÁS n-ALKÁNOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA ÁSVÁNYOLAJ-FRAKCIÓKBÓL ÉS

KATALIZÁTOR AZ ELJÁRÁS MEGVALÓSÍTÁSÁRA

K I V O N A T

A találmány tárgya eljárás n-alkánok előállítására ásványolajfrakciókból és termikus vagy katalitikus konverzió-berendezésekből származó, ciklusos alkánokat, alkéneket és/vagy aromás vegyületeket tartalmazó frakciókból, továbbá új katalizátor az eljárás megvalósítására. Az eljárásra jellemző, hogy az ásványolajfrakciót $SI \leq 20$ térségmutatójú, $CI^* > 1$ módosított kényszermutatójú zeolit katalizátoron reagáltatják $(5-200) \times 10^5$ Pa H_2 -nyomáson, $150-550$ °C-on, $0,1-20$ óra⁻¹ terhelés (WHSV) mellett, így a ciklusos szénhidrogéneket n-alkánná alakítva.

Handwritten signature



ELJÁRÁS n-ALKÁNOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA ÁSVÁNYOLAJ-FRAKCIÓKBÓL ÉS

KATALIZÁTOR AZ ELJÁRÁS MEGVALÓSÍTÁSÁRA

A találmány tárgya eljárás n-alkánok előállítására ásványolajfrakciókból és termikus vagy katalitikus konverzió-berendezésekből származó, ciklusos alkánokat, alkéneket és/vagy aromás vegyületeket tartalmazó frakciókból, továbbá új katalizátor az eljárás megvalósítására.

Az elmúlt években az ásványolajok és hajtóanyagok iránti követelmények megváltoztak olyan irányban, hogy például ólomtartalmú vegyületek mint kopogás elleni adalékok már nem használhatók. A benzint gyártó cégek kénytelenek módosított eljárásokat bevezetni, amelyek a benzin magasabb oktánszámát és kopogásállóságát biztosítják. Az eljárások módosításából adódóan az Otto-motorok hajtóanyaga ma nagyobb arányban tartalmaz aromás vegyületeket, a minőségtől függően (például normál, szuper) a mostani benzinek akár 60 térfogat% vagy még ennél is nagyobb mennyiségben tartalmaznak aromás vegyületeket. Németországban jelenleg a megengedett maximális benzoltartalom 5 tf-%.

A törvényhozó szándékában áll, hogy a jövőben a benzinben lévő aromás vegyületek koncentrációjára határértékeket szabjon. Ezzel az aromás vegyületek és gyökképző vegyületek kibocsátását kívánják csökkenteni. Az új előírásoknak megfelelő hajtóanyagnak az alábbi követelményeknek kell eleget tennie: lecsökkentett gőznyomás, alacsonyabb forráspont, kevesebb olefint, benzolt és egyéb aromás vegyületet tartalmaz. Az aromás vegyületek részaránya 35 tf-% vagy ennél kisebb legyen.

Az ilyen tulajdonságok csak akkor érhetők el, ha az aromás vegyületek nagy része egyenértékű alifás vegyületekre vagy erőhordozókra (booster), például metil-terc-butil-éterre (MTBE) cserélődik. A technika jelenlegi állása szerint az alifás ve-



gyületekben gazdag hajtóanyag gyártása bonyolult és drága. Annak érdekében, hogy ólomtartalmú adalék nélkül lehessen elérni a szükséges oktánszámot, eddig az aromás vegyületek részarányát fokozták. A jövőben tehát a hajtóanyagok gyártásához lényeges mennyiségű erőhordozókra lesz szükség. Ezek megvétele a hajtóanyagot gyártó cégek számára gazdaságilag hátrányos.

Ha a hajtóanyag kisebb mennyiségű aromás vegyületeket tartalmaz, az aromás vegyületekben gazdag frakciókat másra kell használni. Európában a fő probléma az, hogy etilént és propilént kőolaj olefin-berendezésben történő termikus bontásával állítanak elő, aminek során egyebek között olefinben és aromás vegyületekben gazdag (nehéz) pirolízisbenzin keletkezik. Ezt régebben nagy oktánszámú komponensként az Otto-benzinhez adagolták. Az új specifikációk bevezetése után azonban a benzin kisebb mennyiségű aromás vegyületeket fog tartalmazni, ezért új utakat kerestek a nehéz pirolízis-benzin más, nagy értéknövekedéssel járó hasznosításához.

Ciklusos alkánokat és aromás vegyületeket tartalmazó ásványolajfrakciókból kiinduló, nem-ciklusos, ill. izo-alkánok előállítására irányuló eljárások a technika állásából ismertek.

Így például az 5 831 139 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás eljárást ír le kevés aromás vegyületeket tartalmazó, alacsony forráspontú hajtóanyag előállítására. Az eljárás során a kőolaj magas forráspontú részét izobutánná és egyéb izoparaffin-származékká alakítják, a ciklusos vegyületel koncentrációját erősen csökkentik. Ez úgy történik, hogy a kőolajfrakciót először hidrogénező katalizátor jelenlétében hidrogénezik, így az aromás vegyületek ciklusos alkán-vegyületté alakulnak. A hidrogénezéshez szokásos hidrogénező katalizátort alkalmaznak, amely előnyösen a platinacsoport fémjeit, így platnát, palládiumot, ruténiumot, ozmiumot vagy irídiumot tartalmaz. A fémek szervesen oxidos hordozóanyagon, előnyösen alumínium-oxidon helyezkednek el.



Hidrogénezés után második reakciólépésben szelektív izoparaffin-szintézisre kerül sor. Ehhez izoparaffin-szintézis-katalizátort alkalmaznak, amely például MOR, FAU, LTL, MAZ, MEL, MFI, MTW vagy beta típusú teolit lehet. A MOR, FAU, Maz és beta típusú zeolitot előnyben részesítik. Az ilyen típusú zeolitok a technika állásából ismertek és például az alábbi irodalomban találhatók: US 4 083 886, US 4 826 801 [MOR], US 3 130 007 és US 4 401 556 [FAU], US 3 216 789 és US 4 503 023 [LTL], US 4 241 036 és US 5 192 727 [MAZ], US 3 709 979 [MEL], US 3 702 886 [MFI] és US 3 832 449 [MTW], US 3 308 069/Re 28 341 és US 5 095 169 [beta].

Az izoparaffin-szintézis illékony termékeit elválasztják és a nem illékony rész gyűrűnyitási lépcsőbe kerül. A gyűrűnyitáshoz nem-savas katalizátort alkalmaznak, amely Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Ir vagy azok keveréke szervesen oxidos hordozón vagy zeoliton, előnyösen azonban 0,9 tömeg% Pt és 0,8 tömeg% K teta-alumínium-oxid hordozón. Zeolitként csak nem-savas, nagypórusú, tehát nem alakszelektív zeolitok, előnyösen L-zeolit kerül alkalmazásra. A gyűrűnyitás termékeit a szelektív izoparaffin-szintézisbe vezetik.

Az eljárással alifás benzinkomponenseket gyűrűnyitással és izoparaffin-szintézissel állítanak elő, lehetőleg erősen elágazódó izoalkánokra törődve, amelyek szénatomszáma ne legyen kisebb a kiindulási szénhidrogén szénatomszámánál. Kíváncos, hogy a termék oktánstáma minél magasabb legyen. Kiindulási szénhidrogénként előnyösen metil-ciklopentánt alkalmaznak, mert annak gyűrűjének nyitása egyszerűbb, mint a hatos gyűrűt tartalmazó alkánoké.

A WO97/09288 A1 szintén gyűrűnyitási eljárást ismertet: naftén-frakciót fémtartalmú, azaz irídiumot, ruténiumot vagy a kettő keverékét tartalmazó katalizátorral érintkeztetnek. A 20 tömeg% n-butil-ciklohexánt tartalmazó heptános frakciót legalább 0,2 szelektivitással legalább 10 % C₁₀-paraffint tartalmazó eleggyé alakít-



ják; a szelektivitás definiálása: a C_{10} -paraffinhozam %-os részaránya osztva a C_{10} -gyűrűnyitás %-os részarányával. Az eljárást 150-400 °C-on, hidrogéngáz jelenlétében, 0 Pa és 207×10^5 Pa túlnyomáson végzik.

Az alkalmazott katalizátor fémként főleg irídiumot, ruténiumot és ródiumot tartalmaz. Olyan nem-alakszelektív zeolitot alkalmaznak, amelynek Faujasit-szerkezete van kevés savas központtal. Zeolit ECR-32 esetén a fém pelo 0,9 tömeg% irídium.

Az eljárással nagy értékű dízel- vagy repülőturbinahajtóanyagokat szándékoznak előállítani a hatos gyűrű ötös gyűrűvé szűkítéssel és az ötös gyűrű fémkatalizátoros megnyitással. Ezen eljárás során sem változik a szénatomszám a kiindulási szénhidrogén szénatomszámahoz képest. A magasabb szénatomú alkánok keletkezése kívánatos, azaz a termék forrástartománya magasabb. A termék cetánszáma is lehetőleg magas legyen.

Kiindulási szénhidrogénként előnyösen butil-ciklohexánt alkalmaznak.

Az US 5 334 792 - akár US 5 831 139 - aromás és cikloalifás vegyületek gyűrűnyítására, valamint alifás vegyületek izomerizálására ismertet eljárást. A kiindulási frakció C_6 -cikloparaffíneket vagy benzolt tartalmaz. Az eljáráshoz legalább két, egymás után kapcsolt reaktort alkalmaznak. Az első reaktor zeolit-katalizátort tartalmaz, üzemeltetési reakciókörülményei gyűrűnyításhoz vezetnek. A második reaktor üzemeltetési reakciókörülményei az alifás vegyületek izomerizálását eredményezik. Az első reakciózóna (gyűrűnyitás) katalizátora 0,01-20 tömeg% fémet tartalmazó bifunkcionális zeolit-katalizátor. Zeolitként 12 vagy annál kisebb kényszer-mutatoval rendelkező zeolitot alkalmaznak. Ezt a katalizátort a gyűrűnyításhoz használják, előnyös fémként platínát tartalmazó, beta vagy Y típusú zeolit. A második reakciólépésben, az izomerizálásban platínatartalmú alumínium-oxidot alkalmaznak.



Az eljárás célja a hajtóanyagokban lévő aromás vegyületek mennyiségének csökkentése és különösen egy nagy oktánszámú paraffinos benzin előállítása aromás vegyületekből bifunkcionális zeolit-katalizátorokon végzett gyűrűnyitás és ezt követő izomerizálás útján. Az izoalkánok előállítását előnyben részesítik. A szénatomszám itt szintén nem csökken.

A technika állásából ismert eljárások során az aromás vagy cikloalifás vegyületeket általában izoalkánokká alakítják, vagy C_5 - C_8 -alkánokat állítanak elő, és mindkét átalakításnál a szénatomszám - a kiindulási vegyületekhez viszonyítva - vagy egyáltalán nem változik, vagy kis mértékben csökken.

Ezért a találmány műszaki feladata olyan eljárás kidolgozása, amellyel aromás vegyületekben gazdag ásványolajfrakciók dolgozhatók fel és amelyben az aromás vegyületek hidrogénezése után kapott ciklusos alkánok a kiindulási szénhidrogéneknél rövidebb szénlácu n-alkánokká alakíthatók át.

A fenti műszaki feladatot olyan eljárással oldottuk meg, amellyel ciklusos alkánokat, alkéneket, ciklusos alkéneket és/vagy aromás vegyületeket tartalmazó ásványolajfrakciókból vagy termikus vagy katalizátoros konverzió-benrendezésekből származó frakciókból n-alkánok állíthatók elő, és amely eljárásra az alábbi lépések jellemzők.

Az ásványolajfrakciót $SI \leq 20$ térségmutatójú, $C^* > 1$ módosított kényszer-mutatójú zeolit-katalizátoron reagáltatjuk. A hidrogénnyomás $(5-200) \times 10^5$ Pa, előnyösen $(40-80) \times 10^5$ Pa, különösen előnyösen $(50-70) \times 10^5$ Pa. A reakcióhőmérséklet $150-55^\circ C$, előnyösen $300-500^\circ C$ és különösen előnyösen $400^\circ C$. A katalizátor terhelése $0,1 - 20 \text{ órá}^{-1}$, előnyösen $0,5 - 3,0 \text{ órá}^{-1}$ és különösen előnyösen $1,3 - 1,9 \text{ órá}^{-1}$. Az eljárás során a ciklusos szénhidrogénekből n-alkánok lesznek, különösen etán, propán és n-bután.



Ciklusos alkánként, ill. aromás vegyületként előnyösen az alábbiakat alkalmazzuk: szubsztituált vagy szubsztituálatlan benzol, toluol, xilol, metil-ciklohexán.

Az eljárás egy előnyös kiviteli módja szerint a reakciótermékben az n-alkánok részaránya metán és hidrogén nélkül 50-95 tömeg%, előnyösen 66-90 tömeg%, és a reakciótermékben a cikloalkánok részaránya $\leq 0,2$ tömeg%, míg az aromás vegyületek mennyisége a kiindulási anyaghoz képest nem növekszik.

A találmány szerinti eljárásra jellemző, hogy aromás vegyületeket főleg a kiindulási anyagnál kisebb szénatomszámú n-alkánokká alakít. Így főleg n-alkánok keletkeznek, például etán, propán és n-bután. Ezek a vegyületek gőzkrakkoló berendezésekben nagy hozammal propilénné és etilénné dolgozhatók fel. További előny, hogy a nagy propánkoncentráció miatt a gőzkrakkolóban a propilénhozam nagyobb. Az eljárás tehát lehetőséget nyújt a gőzkrakkoló hozamszerkezetének nagyobb tartományon belüli befolyásolására, mint ahogy ez a technika állása szerint lehetséges volt.

A ásványolajfrakciókat, illetve a konverziós berendezésekből származó frakciókat általában előzetes reakciólépésben hidrogénezzük. Utána az ásványolajfrakciókat alávetjük a találmány szerinti eljárásnak és a megfelelő n-alkán-vegyületeket állítjuk elő.

Elvben az is lehetséges, hogy a hidrogénező lépést és a találmány szerinti eljárást egy reaktorban valósítsuk meg. Ennél figyelembe kell venni azonban, hogy a hidrogénezést általában alacsonyabb hőmérsékleten végezzük, mint az n-alkánok találmány szerinti előállítását. Ezért az egyetlen reaktor alkalmazása akkor lehetséges, ha annak belépési tartományában a hőmérséklet mintegy 250 °C és kilépési tartományában kb. 400 °C. A katalizátor összetétele gradienst kell, hogy képezzen a technika állásából ismert hidrogénező katalizátorok valamelyikétől a találmány szerinti katalizátorig. A leírt hőmérsékletvezérlés és katalizátorösszetétel a hidrogénezés



során keletkező hidrogénezési hő hasznosítását is teszi lehetővé; a hővel felfűtjük a gázt az n-paraffinok képződésére szükséges hőmérsékletre. Máskülönben a hőt el kellene vezetni, a rendszer túlmelegedésének és ezzel a katalizátor károsodásának elkerülésére.

Az aromás vegyületeket tartalmazó kiindulási anyagot viszonylag alacsony hőmérsékleten vezetjük a hidrogénezésbe és csak közvetlenül a reakciózóna előtt fűtjük fel hidrogénezési hőmérsékletre, így a melléktermékek képződését visszaszorítjuk. A felfűtés előnyösen forró, már hidrogénezett termék hozzákeverésével történik (forró cirkulációs eljárás). Ezzel a módszerrel a hőmérséklet igen pontosan szabályozható, a hidrogénezésre szükséges hőmérsékleten a tartózkodási idő rövid, emellett a kiindulási anyagáram mellékreakciókra hajlamos komponenseinek hígításához is vezet. Hőcserélő vagy hasonló berendezésre nincs szükség.

A hidrogénezésre kerülő, aromás vegyületekben gazdag ásványolajfrakciók mintegy 80-95 tömeg% aromás vegyületeket és 1-20 tömeg% olefineket. Hidrogénezéskor az aromás vegyületek majdnem teljesen ciklusos alifás vegyületté alakulnak.

A találmány szerinti eljárással a ciklusos alkánokat tartalmazó frakciók akár 95 tömeg%-át C_2 - C_4 -alkánná alakíthatjuk. Az aromás vegyületek magasabb hőmérsékleten történő képződését a találmány értelmében elkerüljük. Az izoalkánok és cikloalkánok részaránya igen csekély.

A találmány szerinti eljárás során katalizátorként zeolit-katalizátort alkalmazunk, amelynek SI térségi mutatója ≤ 20 és CI^* módosított mutatója > 1 . Ezek a mutatók általánosan ismert paraméterek, amelyekkel a zeolitok jellemezhetők [J. Weitkamp, S. Ernst és R. Kumar, Appl. Catal. 27 (1986, 207-210); J.A. Martens, M. Tielen, P.A. Jacobs, J. Weitkamp, Zeolites 4 (1984, 98-107]. A „zeolit” terminuszt itt a szó legtágabb értelmében mikroporózus anyagokra alkalmazzuk, azaz rajta nemcsak alumínium-szilikátos zeolitokat értünk, hanem tesztös kémiai összetételűeket

is; tehát zeoliton például alumínium-foszfátot (AlPO_4), szilícium-alumínium-foszfátot (SAPO), galloszilikátot stb. is értünk. Minden zeolitos anyag, amelynek SI térségi mutatója és CI^* kényszermutatója a fent megjelölt tartományba esik, alkalmas a találmány szerinti eljárás katalizátorának. Előnyös katalizátor a H-formájú zeolit ZSM-5. Ezt a katalizátort például az US 3 702 886 ismerteti.

A zeolit-katalizátor közvetlenül H-formájában, azaz anélkül, hogy hidrogénező hatású fémmel módosították volna, a találmány szerinti eljárásban alkalmazható. Ugyanakkor a találmány olyan zeolit-katalizátorokra is kiterjed, amelyekre hidrogénező aktivitású fémet választottak le. A módosított katalizátor fémtartalma 0,0001 – 5 tömeg%, előnyösen 0,001-2 tömeg%. A fém előnyösen Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W, V.

A fémtartalom nagyon előnyösen 0,01 tömeg%.

Előnyös továbbá az aqlakszelektív zeolit-katalizátorok alkalmazása. Ez azt jelenti, hogy a katalizátort úgy választjuk meg, hogy pórusai és a reagáló molekulák ugyanabba a nagyságrendbe esnek. Ez esetben a termékelegy több n-alkánt tartalmaz, mert az izoalkánok kissé terebélyesebbek. Emellett ezzel a katalizátor dezaktiválását előidéző koks és aromás vegyületek képződését is megakadályozzuk. A Faujasit-szerkezetű zeolitok – a technika állása szerinti eljárások egy része használja – azonban igen gyorsan dezaktiválódnak; rájuk $\text{CI}^* \leq 1$ és $\text{SI} > 20$ jellemző. A katalizátort előnyösen H-formában alkalmazzuk. A technika állása szerinti katalizátorokkal szemben így a katalizátor erősen savas központokkal rendelkezik, amelyek a gyűrűnyitás mellett sav katalizálta krakkolást vagy hidrokrakkolást tesz lehetővé, és az ennek során keletkező termékek szénatomszáma a kiindulási szénhidrogén szénatomszámánál kisebb. Ezzel a termékben a kis szénatomszámú n-alkánok részaránya erősen emelkedik.



A találmány szerinti eljárás fejlesztése során megállapítottuk, hogy fémeket nem tartalmazó katalizátor alkalmazása esetén magasabb hőmérsékleten aromás vegyületek keletkeznek. Ezért a fém nélküli katalizátor optimális reakcióhőmérséklete valamennyivel alacsonyabb, mint a fémtartalmú katalizátoré.

A találmány további tárgya katalizátor n-alkánok előállítására cikloalkánokat és/vagy aromás vegyületeket tartalmazó ásványolajfrakciókból. A találmány szerinti katalizátor $SI \leq 20$ térségi mutatójú, $CI^* > 1$ kényszermutatójú zeolitből áll és 0,0001-0,1 tömeg%, előnyösen 0,01 tömeg% Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W és/vagy V tartalma van. A zeolit szerkezete előnyösen MFI típusú, például ZSM-5 (az US 3 702 886 ismerteti). A katalizátor előnyösen H-formájában van jelen.

A találmány szerinti katalizátor a technika állásából ismert zeolit-katalizátoroktól azzal határozható el, hogy fémtartalma igen csekély. A katalizátorokat általában monofunkcionális és bifunkcionális katalizátorokra osztják be; a monofunkcionális katalizátorok katalitikusan hatásos komponensként csak savas központokat, fémeket azonban nem tartalmaz. Ezzel szemben a bifunkcionális katalizátorokra jellemző, hogy mind savas központokkal, mind hidrogénező (dehidrogénező) aktiv komponenssel, általában 0,2-2 tömeg% mennyiségű, hidrogénező aktivitású nemfémekkel rendelkeznek.

A találmány szerinti katalizátorok a fent említett mono- és bifunkcionális katalizátorokkal szemben azzal tűnnek ki, hogy a hidrogénező aktivitású fémeket csak nyomokban, 0,0001-0,1 tömeg% mennyiségben tartalmazzák. Ezért a katalizátorok tulajdonságait lényegében a savas központok határozzák meg, ugyanakkor a fémtartalom mégis elegendő ahhoz, hogy a savas központokon ideiglenesen keletkező aromás vegyületeket vagy olefin vegyületeket majdnem teljesen hidrogénezze. Ennek során a katalizátor dezaktiválódása is lelassul, ami egy további előnye a találmány szerinti katalizátorok alkalmazásának.

Az 1. ábra a kapott termékelegy összetételének változását mutatja a Pd/H-ZSM-5-katalizátor fémtartalmának függvényében. A reakcióhőmérséklet 400 °C volt, a katalizátorok előzetes aktiválása 300 °C-on történt. A terhelés (WHSV) 0,71 óra⁻¹ volt. Kiindulási anyagként metil-ciklohexán szolgált. Az oszlopdiaagramból látható, hogy a palládiummentes katalizátor (bal oldali oszlop) mint tipikus monofunkcionális katalizátor n-alkán-hozama (etán, propán, n-bután és 4-nél nagyobb szénatomszámú alkánok) 66,0 %. Izoalkánok és metán mellett azonban aromás vegyületek és cikloalkánok keletkeznek a reakció során.

A jobb oldali oszlop tipikus bifunkcionális, 0,19 tömeg% palládiumot tartalmazó katalizátorral elért eredményeket mutat. Aromás vegyület és cikloalkánok nem keletkeznek, az n-alkánok hozama 65,5 %.

A középső oszlop a 0,01 tömeg% fémtartalmú katalizátorral elért eredményeket mutatja. A reakció során aromás vegyületek és cikloalkánok gyakorlatilag nem keletkeznek és az n-alkánok hozama (78,7 %) lényegesen magasabb, mint a mino-, ill. bifunkcionális katalizátorral elért n-alkán-hozam.

Az irányítottan végzett kokszosítás során kapott, metil-ciklohexánban, toluolban vagy 2-metil-naftalinban gazdag frakciókkal a katalizátor n-alkán-hozama még fokozható.

Az alábbi táblázat a metil-ciklohexán 0,01 Pd/H-ZSM-5 katalizátoron, 400 °C-on és 0,71, ill. 1,66 óra⁻¹ térfogatsebesség mellett végzett reagáltatásának eredményeként kapott elegy összetételét mutatja.

A táblázatból kivehetően metil-ciklohexán reagáltatásakor az n-alkánok, így etán, propán és n-bután hozama meghaladja a 70 tömeg%-ot.

1. táblázat: a reakcióelegy százalékos összetétele a terhelés függvényében

Szénhidrogén	tömeg%-os részarány	
	0,71 WHSV/óra ⁻¹	1,66 WHSV/óra ⁻¹
Metán	3,68	2,74
Etán	11,38	10,87
Propán	51,19	50,30
n-Bután	15,03	14,23
n-Hexán	0,03	0,04
izobután	13,82	13,84
izopentán	3,15	4,74
izohexánok	0,23	0,45
izoheptánok	0,00	0,03
ciklopentán	0,06	0,13
C ₆ -cikloalkánok	0,01	0,02
C ₇ -cikloalkánok	0,11	0,03
C ₈ -cikloalkánok	0,00	0,01
Benzol	0,01	0,07
Toluol	0,09	0,35
C ₆ -aromás vegyületek	0,12	0,55
C ₉ -aromás vegyületek	0,05	0,24

Az ismert bifunkcionális katalizátorokhoz képest a találmány szerinti katalizátor előállítása - csökkentett nemesfémtartalma miatt - lényegesen olcsóbb.

Egy katalizátor minőségének fontos további kritériuma a formaszelektivitás. Az alábbi 2. táblázat metil-ciklohexán 400 °C-on és 6 MPa nyomáson, nemesfémmentes, különböző pórusalakú zeoli-katalizátorokon reagáltatásának eredményeit mutatja. Az Y-zeolit nagy pórusátmérőjű zeolit. H-Formáján terjedelmes izoalkánok és kokszt könnyen képződnek. Az n-alkánok és izoalkánok hozamának aránya az Y típusú zeolit esetén viszonylag kedvezőtlen ($Y_{n-Alk}/Y_{i-Alk} = 1,1$). Továbbá gyors



dezaktiválódás figyelhető meg (fél óra üzemelés után 100 % konvertálás, 8 óra üzemelés után a konvertálás már csak 75 %).

2. táblázat: metil-ciklohexán 400 °C-on és 6 MPa nyomáson különböző pórusméretű zeolitokon végzett reagáltatása

Paraméter	Zeolit			
	H-ZSM-22	H-ZSM-5	H-ZSM-12	H-Y
Pórusrendszer	1-d 10-R	2-d 10-R	1-d 12-R	3-d 12-R
Pórus $\varnothing$ [nm]	0,55 x 0,44	0,56 x 0,53, ill. 0,55 x 0,51	0,59 x 0,55	0,74 szuperketrec: d = 1,3 nm
n_{Si}/n_{Al}	39	19	58	2,5
WHSV/óra ⁻¹	0,71	0,73	0,71	0,92
$X_{1/2 \text{ óra}}^{1)}$ [%]	23,3	100	99,6	100
$X_{8 \text{ óra}}/X_{1/2 \text{ óra}}^{2)}$ [%]	100	100	99,7	74,7
$Y_{\text{metán}}^{3)}$ [%]	0,9	4,3	1,1	0,5
$Y_{n\text{-alkán}}^{3,4)}$ [%]	15,9	70,7	53,9	47,3
$Y_{\text{izoalkán}}^{3)}$ [%]	5,3	22,0	39,6	43,8
$Y_{\text{cikloalkán}}^{3)}$ [%]	1,1	0,1	1,7	1,3
$Y_{\text{aromás}}^{3)}$ [%]	0,0	2,9	3,2	7,1
$Y_{n\text{-but}}^{3)}/Y_{\text{izobut}}^{3)}$	1,01	0,70	0,54	0,39
$Y_{n\text{-alk}}^{3,4)}/Y_{\text{izoalk}}^{3)}$	3,00	3,21	1,36	1,08
$(Y_{\text{et}}^{3)} + Y_{\text{pr}}^{3)})/Y_{\text{C4+-szénhidrogének}}^{3)}$	1,03	1,61	0,61	0,47

¹⁾ metil-ciklohexán konvertálása ½ óra üzemelés után

²⁾ 8 óra üzemelés utáni konvertálás és ½ óra üzemelés utáni konvertálás aránya

³⁾ hozam 30 perc üzemelés után

⁴⁾ metán nélkül

A ZSM-22 zeolit közepes pórusméretű, egy dimenzionális pórusrendszerű zeolit, ezért H-formáján nagy részarányban n-alkánok keletkeznek ($Y_{n\text{-alkán}}/Y_{\text{izoalkán}} = 3,0$). A pórusrendszer viszont olyan szűk, hogy a metil-ciklohexán kiindulási anyag alig fér bele, azaz a pórusokba történő diffundálás akadályozott. Emiatt a reakció konvertálása csupán 23 %. A ZSM-5 közepes pórusméretű zeolit háromdimenziós pórusrendszere ideális módon a ZSM-22 és az Y zeolit pórusrendszere között he-



lyezkedik el. A metil-ciklohexán könnyen diffundálhat be a zeolitba, így itt 100 %-is konverzió figyelhető meg. A pórusok azonban elég szűk méretűek ahhoz, hogy a terjedelmes izoalkánok és a kokszt képződését hátráltatják, ami egyebek között abban nyilvánul meg, hogy a konvertálás 8 óra üzemelés után még mindig 100 %, és az n-alkánok és izoalkánok hozamának aránya 3,2.

A ZSM-12 zeolit pórusai valamivel nagyobbak, mint a ZSM-5 zeolité, de határozottan kisebbek az Y-zeolit pórusainál; emellett a ZSM-12 pórusrendszere egydimenzionális, nagy ketrecekkel nem rendelkezik (mint az Y-zeolit), ezért H-ZSM-12 zeoliton az n-alkánok és az izoalkánok hozamának aránya (1,4) lényegesen kisebb, mint a ZSM-5 esetén. Ennek ellenére az Y-zeolithoz viszonyítva a ZSM-12 zeolit pórusrendszere elég szűk ahhoz, hogy a figyelt időszakban a konvertálás koksztódás miatti gyors csökkenését akadályozza.

A ZSM-5 zeolit csak példa a találmány értelmében ideális zeolitra. A kísérleti feltételektől függően minden olyan zeolit alkalmazható, amelynek pórusrendszere az Y-zeoliténél kisebb teret kínál, azaz amelynél $SI \leq 20$ és $CI^* > 1$, feltéve hogy a kiindulási anyagok a zeolit pórusrendszerébe még beleférnek.

A fentiekben már említettük, hogy a találmány szerinti eljárást egylépcsős eljárásként is megvalósíthatjuk. Ez esetben először az aromás vegyületekben gazdag kiindulási elegyet cikloalkánokká hidrogénezzük, utána ugyanazon a katalizátoron a cikloalkánokat n-alkánná alakítjuk. Ebben az eljárásban is alkalmazhatjuk a találmány szerinti katalizátort, ha annak fémtartalma legalább 0,01 tömeg%. A fém előnyösen palládium. A csatolt 2. ábra toluol 400 °C-on, $1,59 \text{ óra}^{-1}$ terhelés mellett 0,19 tömeg% palládiumot tartalmazó H-ZSM-5 zeolitkatalizátoron végzett reagáltatásának eredményeként kapott elegy összetételét mutatja. Az ábrából látható, hogy toluol reagáltatásakor a kapott n-alkánok részaránya a termékáramban 30 perc üzemelési idő után már 72,9 tömeg%; 24,9 tömeg% izoalkánok és 2,3 tömeg% metán is kelet-

kezik. Az üzemelési idő növekedésével a metán nélküli alkánok részaránya emelkedik a katalizátor lassú elkokszosodása következtében. Ennek során a pórusok mérete csökken. Hatszáz perc üzemelési idő után az n-alkánok részaránya 77,9 tömeg%-ra emelkedett, ezzel párhuzamosan az izoalkánok, ill. a metán részaránya a termékáramban 19,7 tömeg%-ra ill. 1.8 tömeg%-ra csökkent. A cikloalkánok és az aromás vegyületek együttesen 0,7 tömeg%-ot tesznek ki.

Az alábbi 3. táblázat a toluol 300 °C-on aktivált 0,01 Pd/H-ZSM-5 zeolit-katalizátoron, illetve 400 °C-on aktivált 0,19 Pd/H-ZSM-5 katalizátoron 400 °C-on, 0,7 óra⁻¹ terhelés mellett végzett reagáltatásokor kapott termékelegy összetételét mutatja.

Szénhidrogének	százalékos részaránya	
	0,01 tömeg% platinatartalom mellett	0,19 tömeg% platinatartalom mellett
Metán	0,38	2,99
Etán	1,50	6,51
Propán	4,96	47,54
n-Bután	0,99	16,46
n-Pentán	0,05	0,32
Izobután	1,29	25,62
Izopentán	0,18	0,55
Izohexán	0,03	0,00
Cikloalkánok	0,41	0,00
Benzol	11,39	0,00
Toluol	61,13	0,00
C ₈ -aromás vegyületek	16,06	0,00
C ₉ -aromás vegyületek	1,60	0,00
C ₁₀ -aromás vegyületek	0,03	0,00

Tekintettel arra, hogy enyhén kokszosodott katalizátorokon a metán nélküli n-alkánok hozama nagyobb, ugyanakkor a metán kevésbé keletkezik, a találmány



szerinti eljárás az aromás vegyületek és a cikloalkánok szándékosan (például metil-ciklohexánnal, toluollal vagy 2-metil-naftalinnal) kokszosított katalizátorokon történő reagáltatására is vonatkozik.

A találmány szerinti eljárással aromás vegyületekben gazdag frakcióknak új felhasználási területe adódik. Az aromás vegyületekben gazdag frakció hidrogénezése és gyűrűnyitása után telített cseppfolyósított gázok maradnak vissza, amelyek etilén és propilén gyártására kiválóan alkalmasak. Így egy olyan anyag, amely a jövőben motorbenzin-komponensként alkalmatlanná válik, gőzkrakkolóban alkalmazva felértékelődik, ugyanakkor a magas forráspontú pirolizisbenzin nem képződik, vagy részaránya legalább csökken.

A találmány szerinti eljárás további előnye, hogy az aromás vegyületekben gazdag frakciók új, gazdaságos hasznosítását teszi lehetővé: az olefíngyártás nagy értékű kiindulási anyagként szolgál.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás n-alkánok előállítására 80-95 tömeg% aromás vegyületeket és 1-20 tömeg% olefines vegyületeket tartalmazó, aromás vegyületekben gazdag ásványolajfrakciókból vagy magas forráspontú pirolizisbenzinből, *azzal jellemezve*, hogy
 - az ásványolajfrakciót $SI \leq 20$ térségmutatójú, $CI^* > 1$ módosított kényszer-mutatójú zeolit katalizátoron reagáltatjuk
 - $(5-200) \times 10^5$ Pa H_2 -nyomáson,
 - 150-550 °C-on,
 - 0,1-20 óra⁻¹ terhelés (WHSV) mellett,
 - a ciklusos szénhidrogéneket n-alkánná alakítva.
2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reakciótermékben az n-alkánok részaránya metán nélkül 50-95 tömeg%, előnyösen 66-90 tömeg%, a cikloalkánok részaránya $\leq 0,2$ tömeg% és az aromás vegyületek részaránya a kiindulási termékhez viszonyítva nem nagyobb.
3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy n-alkánként túlnyomó részben etán, propán, n-bután keletkezik.
4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy zeolit katalizátorként ZSM-5-öt alkalmazunk H-formájában.
5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a H_2 -nyomás $(40-80) \times 10^5$ Pa, előnyösen $(50-70) \times 10^5$ Pa.
6. Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reakcióhőmérséklet 300-500 °C.
7. Az 1-6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a terhelés (WHSV) 0,5-3,0 óra⁻¹, előnyösen 1,3-1,9 óra⁻¹.



8. Az 1-7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a zeolit katalizátor 0,0001-5 tömeg% hidrogénező aktivitású fémet tartalmaz a Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W, V csoportjából vagy a felsoroltak keverékét.
9. Az 1-8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy zeolit katalizátorként formaszelektív katalizátort alkalmazunk és azt úgy választjuk meg, hogy a zeolitpórusok és a reaktáns azonos nagyságrendűek.
10. Az 1-9. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, hogy az ásványolajfrakciót vagy a koverziós berendezésekből származó frakciót egy előzetes reakciólépésben hidrogénezzük.
11. A 10. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a hidrogénezést és az n-alkánok előállítását ugyanabban a reaktorban végezzük, amelynek katalizátortöltését úgy alakítjuk ki, hogy a kiindulási frakció először egy, a kereskedelmi forgalomban kapható hidrogénező katalizátoron, majd utána a zeolit katalizátoron keresztül áramlik és a reaktor hőmérsékletét a belépés 250 °C-áról a kilépésig 400 °C-ra emeljük.
12. A 10. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a hidrogénezést és az n-alkánok előállítását ugyanazon a zeolit bázisú, $SI \leq 20$ térségmutatójú, $CI^* > 1$ módosított kényszermutatójú katalizátoron végezzük, amely 0,01 tömeg%-nál több hidrogénező aktivitású fémet a Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W, V csoportjából vagy a felsoroltak valamely keverékét tartalmazza.
13. Az 1-12. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a hidrogénezésnél keletkező reakcióhőt az n-alkán előállítás során fűtésre hasznosítjuk.
14. Katalizátor n-alkánok előállítására cikloalkánokat és/vagy aromás vegyületeket tartalmazó ásványolajfrakciókból és termikus vagy katalitikus konverziós



berendezésekből származó frakciókból, mely katalizátor $SI \leq 20$ térségmutatójú, $CI^* > 1$ módosított kényszermutatójú, sav-katalizált krakkoláshoz és hidrokrakkoláshoz erősen savas központokkal rendelkező, H-formában jelen lévő zeolit bázisú, és 0,0001-0,01 tömeg% fémet a Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W, V csoportjából vagy a felsoroltak valamely keverékét tartalmazza.

15. A 14. igénypont szerinti katalizátor, amelyben a zeolit szerkezete MFI (ZSM-5) típusú.

16. A 14. vagy 15. igénypont szerinti katalizátor, amely az n-alkánok hozam-növelésére szándékosan kokszosított.

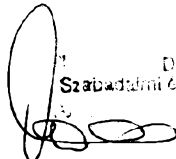
17. $SI \leq 20$ térségmutatójú, $CI^* > 1$ módosított kényszermutatójú zeolit bázisú, és 0,0001-0,1 tömeg% fémet a Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W, V csoportjából vagy a felsoroltak valamely keverékét tartalmazó katalizátor alkalmazása n-alkánok előállítására 80-95 tömeg% aromás vegyületeket és 1-20 tömeg% olefines vegyületeket tartalmazó, aromás vegyületekben gazdag ásványolajfrakciókból vagy magas forráspontú pirolizisbenzinből.

18. A 17. igénypont szerinti alkalmazás, ahol a zeolit szerkezete MFI (ZSM-5) típusú.

19. A 17. vagy 18. igénypont szerinti alkalmazás, ahol a katalizátor H-formájában van jelen.

20. A 17-19. igénypontok bármelyike szerinti alkalmazás, ahol a katalizátor az n-alkánok hozamának növelésére szándékosan kokszosított.

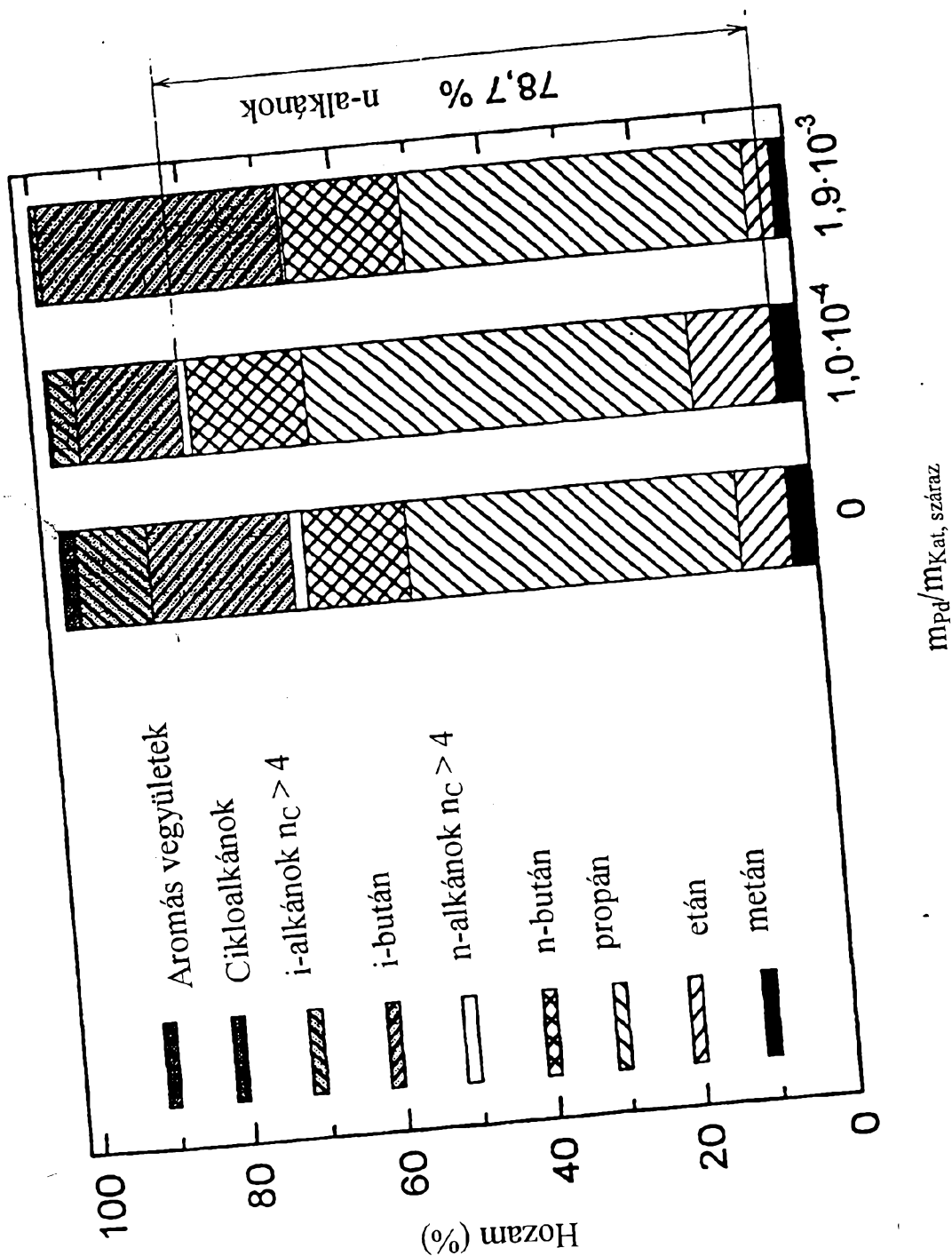
A meghatalmazott:


DANUBIA
Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.
5.

3502/02

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

1. ábra



2. ábra

