



FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

(21) PV 4383-86.M  
(22) Přihlášeno 13 06 86

(40) Zveřejněno 11 04 89  
(45) Vydáno 15 10 90

266 589

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
B 01 J 23/54  
C 07 B 35/04

(72) Autor vynálezu

IMAI TAMOTSU, MONT PROSPECT, ILLINOIS, ABREVAYA HAYIM,  
CHICAGO, ILLINOIS (US)

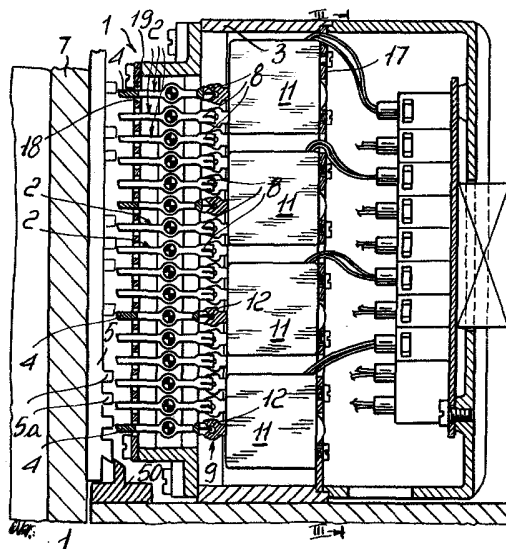
(73) Majitel patentu

UOP INC., DES PLAINES, ILLINOIS (US)

(54)

Katalytický systém pro konverzi uhlovodíků

(57) Katalytický systém pro konverzi uhlovodíků obsahující 0,01 až 2 % hmotnostní složky kovu ze skupiny platiny, s výhodou samotné platiny, 0,2 až 2 % hmotnostní složky kovu ze skupiny IVB, s výhodou cínu, složku alkalického kovu, popřípadě složku halogenu a popřípadě složku india, přičemž všechny tyto složky jsou naneseny na nosiči, s výhodou na oxidu hlinitém. Tento katalytický systém jako složku alkalického kovu obsahuje zdvojenou složku alkalického kovu, skládající se z 0,05 až 2 % hmotnostních lithia a 0,05 až 3 % hmotnostních draslíku, přičemž všechny procentuální údaje jsou vztaženy na celkovou hmotnost katalytického systému. Popsaný katalytický systém se zvláště hodí pro dehydrogenaci dehydrogenovatelných uhlovodíků.



Vynález se týká katalytického systému pro konverzi uhlovodíků, zejména dehydrogenaci dehydrogenovatelných uhlovodíků.

Dehydrogenace uhlovodíků je důležitým způsobem konverze uhlovodíků prováděným v průmyslovém měřítku, poněvadž existuje velká poptávka po dehydrogenovaných uhlovodících, které slouží pro výrobu různých chemických látek, jako jsou detergenty, benziny s vysokým oktanovým číslem, farmaceutické produkty, plastické hmoty, syntetické kaučuky a jiné látky dobře známé v tomto oboru. Jako příklad takového způsobu je možno uvést dehydrogenaci isobutanu na isobutylem, který je možno polymerovat za vzniku činidel zvyšujících lepivé vlastnosti lepidel, přísad do motorových olejů, které zlepšují jejich viskozitní index a přísad do plastických hmot, kde slouží pro zlepšení rázuvzdornosti a jako antioxidanty.

Je dobře známo, že konverzi uhlovodíků je možno katalyzovat pevnými katalyzátory, které obsahují kovy ze skupiny platiny. Tak například v amerických patentech č. 2 479 109 a 1 479 110 je popsán katalyzátor obsahující platinu na oxidu hlinitém s vázaným halogenem, který slouží pro katalýzu reformovacích, hydrogenačních, hydrokrakovacích, oxidačních a dehydrogenačních reakcí. Pod označením "reformování" se v těchto patentech rozumí současná dehydrogenace, isomerizace, cyklizace a krakování benzinové suroviny. Vázaný halogen přispívá v tomto katalyzátoru k regulovanému typu krakovací aktivity. Aby bylo možno se vyhnout nadměrnému rozsahu vedlejších reakcí, jako jsou krakovací reakce, které mají za následek nadměrnou tvorbu plynu a nízký objemový výtěžek kapalných produktů reformování, udržuje se obsah halogenu přednostně na hodnotě odpovídající asi 8 % hmotnostním oxidu hlinitého. Tyto patenty neuvádějí použití alkalické složky.

Americký patent č. 2 930 763 popisuje dvoustupňový způsob reformování uhlovodíků. V prvním stupni se uhlovodíková frakce obsahující nenasycené sloučeniny a/nebo sloučeniny dusíku, síry nebo kyslíku uvádí do styku s vodíkem v přítomnosti katalyzátoru obsahujícího platinu a složku alkalického kovu na oxidu hlinitém za účelem hydrogenace a nasycení nenasycených sloučenin a/nebo za účelem snížení obsahu dusíku, síry nebo kyslíku v uhlovodíkové frakci. Ve druhém stupni tohoto postupu se uhlovodíková surovina zpracovaná v prvním stupni uvádí za reformovacích podmínek do styku s běžným reformingovým katalyzátorem obsahujícím platinu a vázaný halogen na oxidu hlinitém. Katalyzátor používaný v prvním stupni může popřípadě obsahovat halogen. V nároku 2 tohoto patentu je citován katalyzátor, který v podstatě sestává z oxidu hlinitého, asi 0,01 až asi 1 % hmotnostního platiny, asi 0,1 až asi 1 % hmotnostního vázaného halogenu a asi 0,01 až asi 1 % hmotnostního alkalického kovu. Tento patent rovněž neuvádí použití složky obsahující prvek ze skupiny IV A periodické tabulky.

Americký patent č. 3 531 543 popisuje dehydrogenaci uhlovodíků za použití katalyzátoru obsahujícího platinu, cín a neutralizovaný oxid kovu, jako nosič. Přednostními nosiči jsou oxidické látky, jejichž vlastní kyselost je v podstatě neutralizována složkou obsahující alkalický kov nebo kov alkalických zemin. Čistý oxid hlinitý má například takovou vlastní kyselost (srovnej Pines a Haag, Journal of the American Chemical Society, 82, 2 471 (1960)). Tak například oxid hlinitý katalyzuje skeletální isomerizaci olefinů, dehydratuje alkoholy a silně chemisorbuje aminy. Se zvyšujícím se obsahem alkálie v oxidu hlinitém dochází postupně ke snižování jeho kyselých vlastností. Přednostním nosičem podle tohoto patentu je oxid hlinitý, jehož kyselost byla odstraněna lithiováním. Katalyzátory podle tohoto patentu se přednostně připravují ze sloučenin, které neobsahují halogen. Sloučenin obsahujících halogen se pro výrobu katalyzátorů může použít v tom případě, že se z výsledného katalytického systému účinně odstraní zbytek halogenu.

V patentu US č. 3 742 112 je popsán katalyzátor pro reformování uhlovodíků, který obsahuje složku ze skupiny platiny, složku cínu a složku halogenu na porézním nosiči. Tento patent rovněž uvádí, že kombinace platina-cín-alkalický kov nebo kov alkalických zemin je obzvláště účinným katalyzátorem dehydrogenace uhlovodíků. V dehydrogenačním katalytickém systému podle tohoto patentu, ke kterému je přidána složka alkalického kovu nebo

kovu alkalických zemin, je množství halogenu, pokud není halogen vůbec eliminován, sníženo na co nejnížší míru, aby se minimalizovaly nebo neutralizovaly kyselé funkce oxidu hlinitého a halogenových složek, které mají sklon podporovat krakování uhlovodíků a jejich isomerizaci, kteréžto vedlejší reakce jsou při průmyslově prováděných dehydrogenačních procesech nežádoucí.

Americký patent č. 3 892 657 uvádí, že indium je dobrý promotor pro katalyzátory obsahující kovy ze skupiny platiny při atomárním poměru india k platině v rozmezí od asi 0,1:1 do asi 1:1. V tomto patentu je rovněž uvedeno, že pro reformingové aplikace se může ke kyselé formě katalyzátorů obsahujících indium přidat složka ze skupiny IVA, zvolená ze souboru zahrnujícího germanium, cín a olovo. Kyselé forma tohoto katalyzátoru pak obsahuje složku ze skupiny platiny, složku ze skupiny IVA, složku india, halogenovou složku a pórní nosičovou látku. Kyselý katalyzátor obsahuje pro reformingové aplikace až do asi 3,5 % hmotnostních halogenu a pro izomerizační a krakovací aplikace až do asi 10 % hmotnostních halogenu. V dehydrogenačním katalyzátoru podle tohoto vynálezu, ke kterému se přidává složka alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin, se však obsah halogenu udržuje na co nejnížší hodnotě (asi 0,1 % hmotnostního).

Americký patent č. 3 909 451 popisuje nový způsob přípravy dehydrogenačního katalyzátoru obsahujícího složku platiny, složku cínu a složku alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin. V příkladě V patentu je popsána kompozice na bázi platiny, cínu a draslíku, která obsahuje méně než 0,2 % hmotnostního vázaného chloridu.

Americký patent č. 4 329 258 a 4 363 721 popisují katalyzátor obsahující kov ze skupiny platiny, cín, alkalický kov nebo kov alkalických zemin a halogen vázaný k minerálnímu nosiči na bázi žíruvzdorného oxidu. Atomární poměr alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin ke kovu skupiny platiny v katalyzátorech podle těchto patentů je od 0,2 do 10. Autoři zjistili, že množství složky alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin řádově v ppm přidaná ke katalyzátoru obsahujícímu kov ze skupiny platiny, cín a halogen pomohla výtěžek C<sub>5+</sub> složky při reformovacím postupu.

Bristký patent č. 1 499 297 popisuje dehydrogenační katalyzátor obsahující platinu, alespoň jeden z prvků zvolených ze souboru zahrnujícího galium, indium a thalium a alkalický kov, zejména lithium nebo draslík a oxid hlinitý jako nosičovou látku. Katalyzátory podle tohoto patentu rovněž obsahují halogen v množství od 0,01 do 0,1 % hmotnostního. Obsah halogenu se záměrně snižuje až na hodnotu ležící v tomto nízkém hmotnostním rozmezí za účelem zvýšení selektivity a stability katalyzátoru.

V dehydrogenačních katalyzátorech podle dosavadního stavu techniky popsanych shora, které obsahují složku ze skupiny platiny, složku ze skupiny IVA a složku alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin při atomárním poměru složky alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin ke složce ze skupiny platiny vyšším než 10, je buď halogenová složka úplně eliminována nebo je udržována na co nejnížší úrovni, obvykle nižší než 0,1 % hmotnostního a vždy nižší než 0,2 % hmotnostního, vztaženo na prvky.

V americkém patentu č. 3 996 304 je ve sloupci 18 počínaje řádkem 47 popsán katalytický systém sestávající ze žíruvzdorného anorganického oxidu obsahujícího oxid hlinitý, složky cínu, složky rhodia, složky platiny nebo palladia a složky alkalického kovu. Složka alkalického kovu je přednostně tvořena draslíkem a/nebo lithiem. Katalyzátor je specificky určen pro selektivní hydrogenaci konjugovaných diolefinických uhlovodíků na monoolefinické uhlovodíky. Ačkoliv je v tomto patentu skutečně zveřejněno, že složka alkalického kovu může obsahovat draslík a/nebo lithium, není zde předuvedněn specifický katalyzátor podle tohoto vynálezu, který jako alkalickou složku obsahuje od asi 0,05 do asi 2 % hmotnostních lithia a od asi 0,05 do asi 3 % hmotnostních draslíku, vztaženo na hmotnost kompozitu. Jak dokumentují dále uvedené příklady provedení, není možno považovat široké údaje vztahující se k hydrogenačnímu katalyzátoru podle dosavadního stavu techniky za námitku předuvedňující nový katalytický systém podle předloženého vynálezu.

S překvapením bylo nyní zjištěno, že když se do katalyzátoru zavede zdvojená alkalická složka obsahující jednak lithium a jednak draslík, získá se zlepšený katalytický systém.

Předmětem vynálezu je katalytický systém pro konverzi uhlovodíků obsahující 0,01 až 2 % hmotnostní složky kovu ze skupiny platiny, s výhodou samotné platiny, 0,2 až 2 % hmotnostní složky kovu ze skupiny IVB, s výhodou cínu, složku alkalického kovu, popřípadě složku halogenu a popřípadě složku india, přičemž všechny tyto složky jsou naneseny na nosiči, s výhodou na oxidu hlinitém, vyznačující se tím, že jako složku alkalického kovu obsahuje zdvojenou složku alkalického kovu, skládající se z 0,05 až 2 % hmotnostních lithia a 0,05 až 3 % hmotnostních draslíku, přičemž všechny procentuální údaje jsou vztaženy na celkovou hmotnost katalytického systému.

Jedním ze znaků katalyzátoru podle vynálezu je obsah složky ze skupiny platiny. Složka ze skupiny platiny může být zvolena ze souboru zahrnujícího platinu, palladium iridium, rhodium, osmium, ruthenium nebo jejich směsi. Přednostní složkou ze skupiny platiny je však platina. Předpokládá se, že v podstatě všechna složka ze skupiny platiny je v katalyzátoru přítomna ve stavu elementárního kovu.

Složka ze skupiny platiny je přednostně v katalyzátoru dobře dispergována. Složka ze skupiny platiny je obvykle přítomna ve výsledném katalytickém systému v množství od asi 0,01 do asi 5 % hmotnostních, počítáno jako prvek. Přednostně obsahuje katalyzátor asi 0,1 až 2,0 % hmotnostního, zejména pak asi 0,1 až asi 2,0 % hmotnostní složky kovu ze skupiny platiny.

Složka kovu ze skupiny platiny se může do katalytického systému zavádět jakýmkoliv vhodným způsobem, například koprecipitací nebo kogelací, iontovou výměnou nebo impregnací, ukládáním z plynné fáze nebo ze zdroje atomů nebo podobnými postupy buď před zaváděním jiných složek katalyzátoru, v jeho průběhu nebo po něm. Přednostním způsobem zavádění složky ze skupiny platiny je impregnace nosičové látky roztokem nebo suspenzí rozložitelné sloučeniny kovu ze skupiny platiny. Tak například se může platina přidat k nosiči tak, že se nosič mísí s vodným roztokem kyseliny chloroplatičité. Aby se napomohlo dispergaci nebo fixaci složky kovu ze skupiny platiny ve výsledném katalytickém systému, může se k impregnačnímu roztoku přidat jiná kyselina, například kyselina dusičná nebo jiné případné složky.

Složka kovu ze skupiny IVB se může volit ze souboru zahrnujícího germanium, cín, olovo nebo jejich směsi. Přednostní složkou kovu ze skupiny IVB je však cín. Předpokládá se, že složka kovu ze skupiny IVB existuje v katalyzátoru v oxidačním stavu, který je vyšší než stav elementárního kovu. Složka kovu ze skupiny IVB může být přítomna jako sloučenina, například jako oxid nebo ve formě sloučeniny s nosičem nebo jinými složkami katalyzátoru. Složka kovu ze skupiny IVB je přednostně v katalyzátoru dobře dispergována. Výsledný katalytický systém obsahuje obvykle složku kovu ze skupiny IVB v množství od asi 0,01 do asi 5 % hmotnostních, počítáno jako elementární kov. Přednostně obsahuje katalyzátor asi 0,2 až asi 2,0 % hmotnostní složky kovu ze skupiny IVB, zejména pak asi 0,2 až asi 2,0 % hmotnostní cínu.

Složka kovu ze skupiny IVB se může zavádět do katalytického systému jakýmkoliv vhodným způsobem, například koprecipitací, kogelací, výměnou iontů, impregnací nebo podobnými postupy, a to buď před zaváděním jiných složek katalyzátoru, v jeho průběhu nebo po něm. Přednostní metodou zavádění složky cínu je její kogelace v průběhu přípravy porézní nosičové látky. Cín se může například zavádět do nosičové látky tvořené oxidem hlinitým tak, že se rozpustná sloučenina cínu, jako je chlorid cínatý nebo chlorid ciničitý smísí s hydrosolem oxidu hlinitého, přidá se gelační činidlo, jako například hexamethylentetramin a směs se nakape do olejové lázně za vzniku kuliček obsahujících oxid hlinitý a cín. Přednostní metodou zavádění germaniové složky je impregnace nosičové látky roztokem nebo suspenzí rozložitelné sloučeniny germania, jako je chlorid germaničitý, v alkoholu. Podobně i složka olova se

může zavádět do katalyzátoru impregnací z roztoku dusičnanu olovnatého ve vodě.

Pokud se týče zdvojené alkalické složky, vynikajících výsledků se dosáhlo s kombinací lithia a draslíku při molárním poměru draslíku k lithiu přibližně 0,3:1. Předpokládá se však, že dobrých výsledků je možno dosáhnout i při atomovém poměru vyšším než je tato hodnota. Alkalická složka existuje zřejmě ve výsledném katalytickém systému v oxidačním stavu vyšším, než je oxidační stav elementárního prvku. Alkalická složka může být tedy přítomna ve formě například oxidu nebo ve formě sloučeniny s nosičovou látkou nebo s jinými složkami katalyzátoru.

Přednostně je alkalická složka v katalytickém systému dobře dispergována. Výsledný katalytický systém obvykle obsahuje složku alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin v takovém množství, aby obsah lithia činil asi 0,05 až asi 2 % hmotnostní a obsah draslíku asi 0,05 až asi 10,0 % hmotnostních, počítáno jako obsah prvků. Přednostně obsahuje katalyzátor asi 0,05 až asi 2,0 % hmotnostní lithia a asi 0,05 až asi 3,0 % hmotnostní draslíku.

Alkalická složka se může zavádět do katalytického systému jakýmkoliv vhodným způsobem, například koprecipitací nebo kogelací, výměnou iontů, impregnací nebo podobnými postupy, které se provádějí buď před zaváděním jiných složek katalyzátoru, v jeho průběhu nebo po něm. Přednostní metoda zavádění alkalické složky spočívá v napouštění nosičové látky roztokem chloridu draselného a dusičnanu lithného.

Jako pórézní nosičové látky se přednostně používá pórézního nosiče s vysokou absorpční mohutností a s vysokým měrným povrchem, který leží v rozmezí od asi 5 do asi 500 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Pórézní nosičová látka by měla být do té míry žáruvzdorná, aby odolávala podmínkám použitým při konverzi uhlovodíků. Do rozsahu tohoto vynálezu spadá použití nosičových látek, kterých se tradičně používá při výrobě katalyzátorů pro konverzi uhlovodíku, jako jsou například

- 1) aktivní uhlí, koks nebo dřevěné uhlí,
- 2) oxid křemičitý nebo silikagel, karbid křemíku, hlínky a křemičitany a to jak synteticky připravené, tak přírodní, které jsou popřípadě zpracovány kyselinou, například atapulgitem, kaolin, křemelina, valchářská jícha, infuzoriová hlínka, atd.
- 3) keramické materiály, jako je porcelán, drcené cihly, bauxit, . .
- 4) žáruvzdorné anorganické oxidy, jako je oxid hlinitý, oxid titaničitý, oxid zirkoničitý, oxid chromitý, oxid berylnatý, oxid vanadia, oxid ceru, oxid hafnia, oxid zinečnatý, oxid hořečnatý, oxid boritý, oxid thoričitý a směsné oxidy jako jsou systémy oxid křemičitý - oxid hlinitý (tzv. silikaalumina), oxid křemičitý - oxid hořečnatý, oxid chromitý - oxid hlinitý, oxid hlinitý - oxid boritý, oxid křemičitý - oxid zirkoničitý, atd.,
- 5) krystalické zeolitické aluminosilikáty, jako v přírodě se vyskytující nebo synteticky připravený mordenit a/nebo faujasit, buď ve vodíkovém cyklu nebo v takové formě, že jsou atomy vodíku vyměněny za kationty kovů,
- 6) spinely, jako jsou sloučeniny vzorce MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a jiné podobné sloučeniny vzorce MO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, kde M představuje kov o mocenství 2 a
- 7) kombinace látek zvolených z jedné nebo více shora uvedených skupin.

Přednostní nosičovou látkou pro katalyzátor podle vynálezu je oxid hlinitý, zejména gama- nebo etaoxid hlinitý.

Přednostní nosičová látka na bázi oxidu hlinitého se může připravit jakýmkoliv vhodným

způsobem ze syntetických nebo v přírodě se vyskytujících surovin. Nosič se může zpracovat na částice jakéhokoliv tvaru, například do podoby kuliček, pilulí, koláče, extrudátu, prášku, granulátu, atd. a používané částice mohou mít jakoukoliv velikost. Přednostní tvar částic oxidu hlinitého je kulovitý. Přednostní velikost částic je 1,6 mm, ačkoliv se může používat i částic o velikosti až 0,8 mm nebo menších.

Kulovité částice oxidu hlinitého se připravují tak, že se kovový hliník převede na sol oxidu hlinitého reakcí s vhodnou peptizační kyselinou a vodou a pak se směs vzniklého solu a gelačního činidla přikapává do olejové lázně. Vzniklé částice oxidu hlinitého kulovitého tvaru se mohou známými metodami snadno převést na přednostní nosičovou látku, tj. gama- nebo eta-oxid hlinitý, například stárnutím, sušením nebo kalcinací. Pro vytvoření válečků oxidu hlinitého se práškovitý oxid hlinitý smísí s vodou a dostatečným množstvím vhodného peptizačního činidla, jako kyseliny dusičné, a v mísení se pokračuje až do vzniku extrudovatelného těsta. Těsto se pak vytlačuje vytlačovací hubicí o vhodném rozměru trysek a vytlačená látka se nařeže na částice extrudátu. Nosič tvořený oxidem hlinitým se může zpracovat známými způsoby i na částice jiného tvaru. Po vytvarování se částice oxidu hlinitého obvykle suší a kalcinují. V průběhu přípravy se může nosič tvořený oxidem hlinitým podrobovat intermediárnímu zpracování, jako je například promývání vodou nebo roztokem hydroxidu amonného, což jsou operace v tomto oboru dobře známé.

Katalytický systém podle vynálezu může rovněž obsahovat složku halogenu. Složku halogenu může tvořit buď fluor, chlor, brom nebo jod nebo jejich směsi. Přednostní halogenovou složkou je chlor a brom. Předpokládá se, že halogenová složka je obvykle přítomna ve vázaném stavu, sloučená s nosičem a alkalickou složkou. Přednostně je halogenová složka dobře dispergována v katalytickém systému. Výsledný katalytický systém může obsahovat halogenovou složku v množství od více než 0,2 % hmotnostního do asi 15 % hmotnostních, počítáno jako prvek.

Halogenová složka se může zavádět do katalytického systému jakýmkoliv vhodným způsobem buď během přípravy nosičové látky nebo před ní, současně se zaváděním jiných složek katalyzátoru nebo po něm. Tak například sol oxidu hlinitého použitý pro přípravu přednostního nosiče tvořeného oxidem hlinitým může obsahovat halogen a tím přispívat alespoň částí k celkovému obsahu halogenu výsledného katalytického systému. Halogenová složka nebo její část se může zavádět do katalytického systému rovněž spolu se zaváděním jiných složek katalyzátoru do nosiče, například tak, že se při napouštění nosiče složkou platiny použije kyseliny chloroplatické. Halogenová složka nebo její část se rovněž může zavádět do katalytického systému tak, že se katalyzátor uvádí do styku s halogenem, nebo sloučeninou, roztokem, suspenzí nebo disperzí obsahující halogen buď před nebo po přidání jiných složek katalyzátoru k nosiči. Vhodné sloučeniny obsahující halogen zahrnují kyseliny obsahující halogen, například kyselinu chlorovodíkovou. Sloučenina halogenu nebo její část se může rovněž zavádět do katalyzátoru tak, že se katalyzátor uvádí do styku se sloučeninou, roztokem nebo suspenzí či disperzí obsahující halogen v následujícím stupni regenerace katalyzátoru. V regeneračním stupni se z katalyzátoru vypaluje uhlík uložený na katalyzátoru ve formě tzv. koksu během provozu katalyzátoru při konverzi uhlovodíků, a provádí se redistribuce složky kovu ze skupiny platiny v katalyzátoru, aby se získal regenerovaný katalyzátor, který by měl za provozu podobné vlastnosti jako čerstvý katalyzátor. Halogenová složka se může zavádět v průběhu vypalování uhlíku nebo v průběhu redistribuce složky platiny, například uváděním katalyzátoru do styku s plynným chlorovodíkem. Halogenová složka se může do katalytického systému rovněž zavádět tak, že se za provozu konverze uhlovodíků přidává k proudu uhlovodíkové náklady nebo k recyklovanému plynu halogen nebo jeho sloučenina, roztok, suspenze nebo disperze obsahující halogen, jako například propylendichlorid.

Katalyzátor podle vynálezu může popřípadě rovněž obsahovat složku síry. Výsledný katalytický systém může obsahovat složku síry obvykle v množství od asi 0,01 do 2 % hmotnostních, počítáno jako prvek. Složka síry se může zavádět do katalytického systému jakýmkoliv vhodným způsobem. Přednostně se složka síry zavádí do katalyzátoru tak, že se katalytický

system uvádí do styku se sírou nebo sloučeninou obsahující síru, jako sirovodíkem nebo nížemolekulárním merkaptanem, v přítomnosti vodíku při poměru vodíku k síře asi 100 a teplotě od asi 10 do asi 540 °C, přednostně za bezvodých podmínek.

Katalyzátor může popřípadě obsahovat také jiné přídatné složky nebo jejich směsi, které mohou působit buď samy nebo v kombinaci jako modifikátory katalyzátoru za účelem zlepšení aktivity, selektivity nebo stability katalyzátoru. Některými dobře známými modifikátory katalyzátoru jsou antimon, arsen, vizmut, kadmium, chrom, kobalt, měď, galium, zlato, indium, železo, mangan, nikl, rhenium, skandium, stříbro, tantal, thalium, titan, wolfram, uran, zinek a zirkon. V případě katalytického systému podle vynálezu se jako přídatnému modifikátoru dává přednost zejména složce india. Tyto přídatné složky se mohou k nosičové látce přidávat jakýmkoliv vhodným způsobem v průběhu její přípravy nebo po ní nebo se mohou jakýmkoliv vhodným způsobem zavádět do katalytického systému buď před přidáváním jiných složek katalyzátoru, v jeho průběhu nebo po něm.

Katalyzátor podle vynálezu je přednostně nekyselý. "Nekyselý" v tomto kontextu znamená, že katalyzátor vykazuje velmi nízkou aktivitu na izomerizaci uhlíkového skeletu, tj. když se katalyzátor zkouší za dehydrogenačních podmínek, konvertuje méně než 10 a přednostně méně než 1 % molární 1-buteny na isobutylene. Je-li to zapotřebí, může se kyselost katalyzátoru snížit na takovou hodnotu, aby byl katalyzátor nekyselý, zvýšením množství alkalické složky v nárokováném rozmezí nebo zpracováním katalyzátoru parou, aby se odstranila část halogenové složky.

Po spojení katalytických složek s porézní nosičovou látkou se výsledný katalytický systém obvykle suší při teplotě v rozmezí od asi 100 do asi 320 °C, po dobu obvykle asi 1 až 24 hodin nebo déle, a kalcinuje při teplotě od asi 320 do asi 600 °C, po dobu od asi 0,5 do asi 10 hodin nebo déle. Kalcinovaný katalytický systém se před použitím na konverzi uhlovodíků nakonec obvykle podrobí redukčnímu zpracování. Redukční zpracování se provádí při teplotě od asi 230 do asi 650 °C, po dobu od asi 0,5 do asi 10 hodin nebo déle, v redukčním prostředí, přednostně v prostředí suchého vodíku, přičemž teplota a doba se volí tak, aby došlo k redukci v podstatě celého množství složky kovu ze skupiny platiny na stav elementárního kovu.

Podle jednoho z předmětů tohoto vynálezu se dehydrogenovatelné uhlovodíky uvádějí do styku s katalytickým systémem podle vynálezu v dehydrogenační zóně udržované za dehydrogenačních podmínek. Toto uvádění do styku se může provádět v systému s pevným ložem katalyzátoru, pohyblivým ložem nebo fluidním ložem, atd. nebo v systému vsázkového typu. Přednost se dává systému s pevným ložem. Tento systém s pevným ložem pracuje tak, že se uhlovodíkový proud násady předem zahřeje na požadovanou reakční teplotu a pak se uvádí do dehydrogenační zóny obsahující pevné lože katalyzátoru. Samotná dehydrogenační zóna může sestávat z jedné nebo většího počtu oddělených reakčních zón, mezi kterými jsou uspořádány topné prostředky, aby se zajistilo udržování požadované reakční teploty na vstupu do každé reakční zóny. Tok uhlovodíku katalytickým ložem může být buď vzestupný, sestupný nebo radiální. V reaktorech průmyslové velikosti se dává přednost radiálnímu toku uhlovodíku ložem katalyzátoru. Při styku s katalyzátorem může být uhlovodík v kapalně fázi, ve směsné parní a kapalně fázi nebo v parní fázi. Přednostně je v parní fázi.

Jako uhlovodíky, které je možno dehydrogenovat přicházejí v úvahu dehydrogenovatelné uhlovodíky obsahující 2 až 30 nebo více atomů uhlíku, a to parafiny, alkylaromatické uhlovodíky, nafteny a olefiny. Jednu skupinu uhlovodíků, které je možno dehydrogenovat za použití katalyzátoru podle vynálezu, tvoří parafiny obsahující 2 až 30 nebo více atomů uhlíku. Katalyzátor se obzvláště hodí pro dehydrogenaci parafinů obsahujících 2 až 15 nebo více atomů uhlíku na odpovídající monoolefiny nebo pro dehydrogenaci monoolefinů obsahujících 3 až 15 nebo více atomů uhlíku na odpovídající diolefiny.

Dehydrogenační podmínky zahrnují teplotu od asi 400 do asi 900 °C, tlak od asi 0,001

do 1 MPa a hodinovou prostorovou rychlost kapalné fáze (LHSV) od asi 0,1 do asi 100 h<sup>-1</sup>. U normálních olefinů obecně platí, že čím nižší je molekulová hmotnost, tím vyšší je teplota požadovaná pro srovnatelnou konverzi. Tlak v dehydrogenační zóně se udržuje na tak nízké hodnotě, jak je to praktické, v souladu s omezeními, která jsou vlastní použitému zařízení, aby se maximálně uplatnily výhody chemické rovnováhy.

Proud vycházející z dehydrogenační zóny bude obvykle obsahovat nekonvertované dehydrogenovatelné uhlovodíky, vodík a produkty dehydrogenačních reakcí. Tento proud se obvykle ochlazuje a vede do vodíkové separační zóny, ve které se rozděluje na parní fázi bohatou na vodík a kapalnou fázi bohatou na uhlovodík. Kapalná fáze bohatá na uhlovodík se obvykle dále dělí buď za použití vhodného selektivního adsorbentu, selektivního rozpouštědla, selektivní reakce nebo reakcí nebo pomocí vhodného frakcionačního postupu. Nekonvertované dehydrogenovatelné uhlovodíky se izolují a mohou se recyklovat do dehydrogenační zóny. Produkty dehydrogenačních reakcí se získají jako konečné produkty nebo jako meziprodukty při přípravě jiných sloučenin.

Před uvedením do dehydrogenační zóny v jeho průběhu nebo po něm se mohou dehydrogenovatelné uhlovodíky mísit s ředidlem. Ředidlem může být vodík, pára, methan, ethan, oxid uhlíčitý, dusík, argon apod. Vodík je přednostním ředidlem. Pokud se jako ředidla používá vodík, bývá jeho množství takové, že se pomocí něho dosahuje molárního poměru vodíku k uhlovodíku přibližně v rozmezí od 0,1:1 do 40:1, přičemž nejlepších výsledků se dosahuje při molárním poměru od asi 1:1 do asi 10:1. Jako proud ředicího vodíku, který se uvádí do dehydrogenační zóny, se obvykle používá recyklovaného vodíku odděleného z proudu opouštějícího dehydrogenační zónou v zóně pro separaci vodíku.

Do dehydrogenační zóny se může kontinuálně nebo přerušovaně uvádět voda nebo látka, která se za dehydrogenačních podmínek rozkládá na vodu, jako je alkohol, aldehyd, ether nebo keton, v množství vztaženém na proud uhlovodíkové násady a počítaném jako množství ekvivalentní vody, v rozmezí od asi 1 do 20 000 ppm hmotnostních. Když dehydrogenované parafiny obsahují od 6 do 30 nebo více atomů uhlíku, dosahuje se nejlepších výsledků s množstvím asi 1 až asi 10 000 ppm hmotnostních.

Aby byl dehydrogenační katalyzátor obchodně úspěšný, měl by vykazovat tři vlastnosti, totiž vysokou aktivitu, vysokou selektivitu a dobrou stabilitu. Aktivita je měřítkem schopnosti katalyzátoru konvertovat za specifického souboru rekačních podmínek, tj. za specifické teploty, tlaku, kontaktní doby a případně koncentrace ředidla, jako například vodíku, reakční složky na produkty. Za účelem měření aktivity dehydrogenačního katalyzátoru byla měřena konverze či mizení parafinů v procentech, vzhledem k množství parafinů obsažených v násadě. Selektivita je měřítkem schopnosti katalyzátoru konvertovat reakční složky na požadovaný produkt nebo produkty vzhledem k množství konvertovaných reakčních složek. Za účelem měření selektivity katalyzátoru bylo měřeno množství olefinů v produktu v molárních procentech, vzhledem k celkovému množství molů konvertovaných parafinů. Stabilita je měřítkem rychlosti změny aktivity a selektivity katalyzátoru za provozu, přičemž čím je tato rychlost nižší, tím je vyšší stabilita katalyzátoru.

Poněvadž dehydrogenace uhlovodíků je endotermická reakce a úroveň konverze je omezena chemickou rovnováhou, je pro dosažení vysoké konverze žádoucí pracovat při vysokých teplotách a za nízkých parciálních tlaků vodíku. Za tak ostrých podmínek je obtížné udržet vysokou aktivitu a selektivitu katalyzátoru po dlouhou dobu, poněvadž narůstá rozsah nežádoucích vedlejších reakcí, jako je aromatizace, krakování, izomerizace a tvorba koksu. Z těchto důvodů je výhodné mít k dispozici nový katalyzátor pro dehydrogenaci uhlovodíků se zlepšenou aktivitou, selektivitou a stabilitou.

Katalyzátor a způsob podle vynálezu je blíže objasněn v následujících příkladech provedení. Příklady mají pouze ilustrativní charakter a rozsah vynálezu, který je vymezen definicí předmětu vynálezu, v žádném směru neomezuje.

Obrázky 1 a 2 představují grafické znázornění výkonnosti katalyzátoru A (podle vynálezu) a katalyzátoru B (nikoliv podle vynálezu) při dehydrogenaci parafinů. Na obr. 1 je znázorněn graf závislosti konverze normálních parafinů ve hmotnostních procentech na době provozu (h). Na obr. 2 je znázorněna závislost selektivity katalyzátorů na tvorbu normálních olefinů (% hmotnostní) na konverzi normálních parafinů (% hmotnostní). Obr. 3 a 4 graficky znázorňují výkonnost dalších dvou katalyzátorů při dehydrogenaci parafinů. Přitom, katalyzátor C je katalyzátor nikoliv podle vynálezu a katalyzátor D je katalyzátor podle vynálezu. Na obr. 3 je znázorněna závislost konverze normálních parafinů (% hmotnostní) na době provozu (h). Na obr. 4 je graficky znázorněna závislost selektivity katalyzátorů na tvorbu normálních olefinů (% hmotnostní) na konverzi normálních parafinů (% hmotnostní).

#### P ř í k l a d 1

30,2 g nosiče tvořeného oxidem hlinitým obsahujícím cín se napouští 4,6 g roztoku kyseliny chloroplatičité o koncentraci 2,54 % hmotnostních, 16,43 g roztoku dusičnanu lithného o koncentraci 0,8 % hmotnostního, přičemž k oběma roztokům se pak dále přimísí roztok 1,44 g kyseliny dusičné o koncentraci 71 % hmotnostních v 59,6 g vody. Katalyzátor se pak po dobu 2 hodin a 20 minut suší parou a pak se po dobu 2 hodin suší v sušárně při teplotě asi 150 °C. Katalyzátor se dále zahřívá na vzduchu na teplotu asi 540 °C po dobu asi 2,5 hodiny. 29,6 g takto připraveného kompozitu se pak napouští roztokem obsahujícím asi 6,7 g roztoku chloridu draselného o koncentraci 3,4 % hmotnostního v asi 88,6 g vody. Kompozit se pak suší parou po dobu 2 hodin, v sušárně při 150 °C po dobu asi 2 hodin a nakonec se kalcinuje 2,5 hodiny při asi 540 °C. Nato se katalyzátor redukuje. Výsledný katalyzátor, označený jako katalyzátor A obsahuje asi 0,39 % hmotnostního platiny, 0,5 % hmotnostního cínu, 0,77 % hmotnostního draslíku, 0,44 % hmotnostního lithia a asi 0,75 % hmotnostního chloridů.

#### P ř í k l a d 2

V tomto příkladu se vyrobí druhý katalyzátor obsahující pouze jedinou složku alkalického kovu. Tento katalyzátor se připraví v podstatě stejným postupem, jako je postup uvedený v příkladu 1 shora. Přitom se však vypustí stupeň napouštění draslíkem a následující sušení parou, sušení v sušárně a kalcinace. V důsledku toho obsahuje složka alkalického kovu tohoto katalyzátoru pouze lithium. Katalyzátor podle tohoto příkladu se označí jako katalyzátor B. Tento katalyzátor obsahuje 0,38 % hmotnostního platiny, 0,5 % hmotnostního cínu, 0,6 % hmotnostního lithia a 0,1 % hmotnostního chloridů. Je třeba poznamenat, že katalyzátor B sice obsahuje jiné množství složky alkalického kovu v % hmotnostních než katalyzátor A, ale oba dva katalyzátory obsahují přibližně stejný počet molů alkalického kovu celkově. Katalyzátor A obsahuje asi  $8,4 \times 10^{-2}$  molu a katalyzátor B asi  $8,5 \times 10^{-2}$  molu alkalického kovu na 100 g katalyzátoru.

#### P ř í k l a d 3

Třetí katalyzátor se připraví postupem, který se v podstatě shoduje s postupem uvedeným v příkladu 2 shora. Tento katalyzátor se tedy nepřipravuje způsobem podle vynálezu a obsahuje pouze jedinou složku alkalického kovu. Katalyzátor podle tohoto příkladu se označí jako katalyzátor C a obsahuje asi 0,37 % hmotnostního platiny, asi 0,5 % hmotnostního cínu, asi 0,6 % hmotnostního lithia a asi 0,1 % hmotnostního chloridů.

#### P ř í k l a d 4

V tomto příkladu se připraví čtvrtý katalyzátor postupem, který je v podstatě shodný s postupem uvedeným v příkladu 1. V tomto případě se však místo chloridu draselného použije dusičnan draselného. Tento čtvrtý katalyzátor, označený jako katalyzátor D, obsahuje asi 0,38 % hmotnostního platiny, asi 0,5 % hmotnostního cínu, asi 0,76 % hmotnostního draslíku, asi 0,45 % hmotnostního lithia a asi 0,19 % hmotnostního chloru. Tento katalyzátor je tedy katalyzátorem podle vynálezu.

## P ř í k l a d 5

V tomto příkladu se katalyzátory A a B hodnotí jako katalyzátory dehydrogenace normálních parafinů. Zkoušky se provádějí v poloprovozním zařízení, které sestává z reaktoru a zařízení pro separaci produktů. Násada uváděná do reakční zóny přichází v této zóně do styku s 5 ml katalyzátoru. Proud odcházející z reakční zóny se pak dělí a analyzuje. Násadu tvoří směs normálních parafinů  $C_{10}$  až  $C_{13}$ . Reakční zóna se udržuje za přetlaku asi 138 kPa. Násada se uvádí do reakční zóny rychlostí postačující pro vytvoření hodinové prostorové rychlosti v kapalně fázi asi  $70 \text{ h}^{-1}$ . Ředicí vodík se uvádí do reakční zóny rychlostí postačující pro dosažení molárního poměru vodíku k uhlovodíku asi 4:1. Před uvedením do styku s katalyzátorem se násada zahřeje na teplotu asi  $495^\circ\text{C}$ . Výsledky těchto pokusů jsou znázorněny na obr. 1 a 2. Obr. 1 představuje graf závislosti konverze normálního parafinu v procentech hmotnostních na době provozu v hodinách. Konverze normálního parafinu je definována jako podíl hmotnosti složek čerstvé násady, u kterých skutečně došlo k nějaké reakci a celkové hmotnosti násady. Z obr. 1 je možno vidět, že po 20 hodinách vykazuje katalyzátor A podle vynálezu vyšší konverzi než katalyzátor B. Obr. 2 představuje graf závislosti celkové selektivity na normální olefin v hmotnostních procentech na konverzi normálního parafinu v procentech hmotnostních. Celková selektivita na normální olefin v procentech hmotnostních je definována jako hmotnost složek násady, které byly konvertovány na požadovaný produkt, tj. normální olefin, dělená celkovým počtem složek násady, které podléhají nějaké reakci. Z obr. 2 je zřejmé, že katalyzátor A podle vynálezu vykazuje vyšší nebo srovnatelnou selektivitu na výrobu požadovaných normálních olefinů ve srovnání s katalyzátorem B. Je tedy možno shrnout, že katalyzátor A vykazuje vyšší konverze než katalyzátor B v průběhu posledních 60 z celkového počtu 80 sledovaných hodin provozu při vyšší selektivitě na výrobu požadovaných normálních olefinů.

## P ř í k l a d 6

V předcházejícím příkladu stojí za povšimnutí, že katalyzátor A obsahuje asi 0,75 % hmotnostního chloridu, zatímco katalyzátor B obsahuje pouze 0,1 % hmotnostního chloridu. Aby se prokázalo, že zlepšená výkonnost katalyzátoru podle vynálezu není důsledkem vyššího obsahu halogenu v katalyzátoru A, zkouší se v tomto příkladu dva další katalyzátory C a D. Jak je zřejmé z příkladů 3 a 4, katalyzátor C obsahuje asi 0,1 a katalyzátor D asi 0,19 % hmotnostního chloridu. Oba tyto katalyzátory mají tedy v podstatě stejný obsah halogenu.

Zkušební postup použitý v tomto příkladu je v podstatě shodný s postupem použitým v příkladu 5 shora. V tomto případě však zpracovávaná surovina obsahuje normální parafiny  $C_{11}$  až  $C_{13}$ . Kromě toho je v reakční zóně umístěno 10 ml katalyzátoru. Navíc se katalyzátor podrobí presulfidačnímu stupni, který se provádí následujícím postupem: Katalyzátor se v reakční zóně při teplotě  $495^\circ\text{C}$  po dobu 5 hodin redukuje v proudu vodíku. Pak se do proudu zaváděného vodíku přivádí sirovodík v takovém množství, aby vznikala směs 99 % vodíku a 1 % sirovodíku. Tato směs se vede přes katalyzátor po dobu dalších 5 hodin při teplotě  $495^\circ\text{C}$ . Po těchto pěti hodinách se přívod směsi vodík/sirovodík přeruší a začne se uvádět uhlovodíková násada a ředicí vodík. Pak se nastaví zkušební podmínky.

Výsledky zkoušení katalyzátorů jsou zřejmé z obr. 3 a 4. Obr. 3 představuje grafické znázornění závislosti konverze normálních parafinů v procentech hmotnostních na době provozu v hodinách. Z obr. 3 vyplývá, že katalyzátor podle vynálezu D vykazuje ve srovnání s katalyzátorem C (nikoliv podle vynálezu) vyšší hodnoty konverze v průběhu posledních 70 hodin provozu z celkově znázorněných 80 hodin provozu. Obr. 4 představuje grafické znázornění závislosti selektivity katalyzátorů na výrobu celkového množství normálních olefinů (v procentech hmotnostních) na konverzi normálních parafinů (v procentech hmotnostních). Z obr. 4 vyplývá, že katalyzátor D podle vynálezu vykazuje vyšší selektivitu na tvorbu požadovaných normálních olefinů.

Je proto zřejmé, že zlepšení výsledků, jehož se dosahuje za použití katalyzátoru podle vynálezu, které bylo popsáno v příkladu 5, není důsledkem rozdílu v obsahu halogenu mezi katalyzátory A a B. Jak je zřejmé z obr. 3 a 4, vykazuje katalyzátor D, což je katalyzátor podle vynálezu, lepší hodnoty konverze a selektivity než katalyzátor C, ačkoliv oba dva tyto katalyzátory obsahují srovnatelné množství halogenu.

#### P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

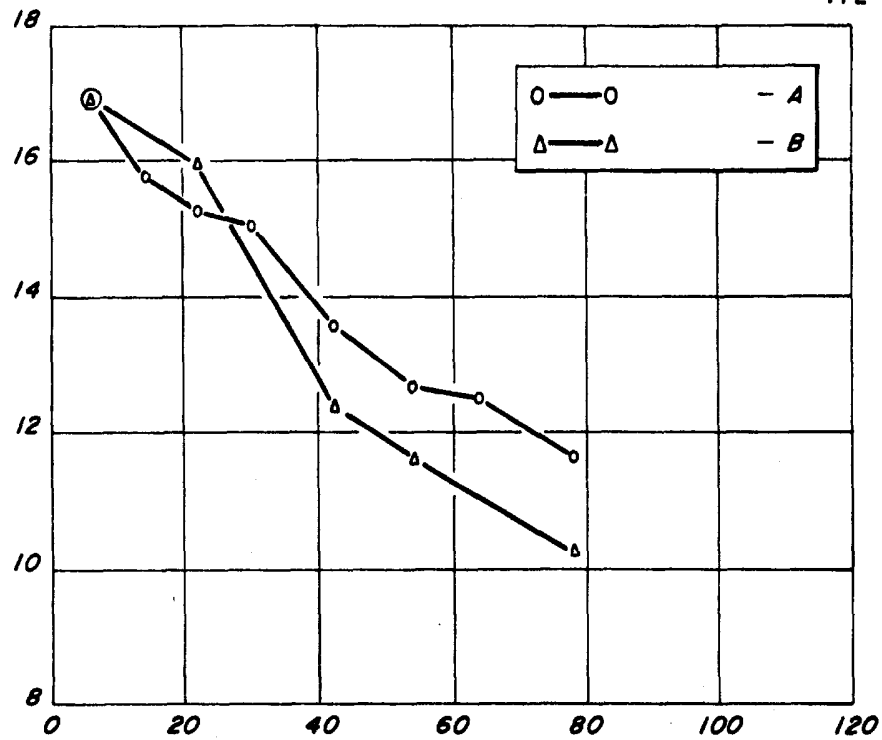
Katalytický systém pro konverzi uhlovodíků obsahující 0,01 až 2 % hmotnostní složky kovu ze skupiny platiny, s výhodou samotné platiny, 0,2 až 2 % hmotnostní složky kovu ze skupiny IVB, s výhodou cínu, složku alkalického kovu, popřípadě složku halogenu a popřípadě složku india, přičemž všechny tyto složky jsou nanášeny na nosiči, s výhodou na oxidu hlinitém, vyznačující se tím, že jako složku alkalického kovu obsahuje zdvojenou složku alkalického kovu, skládající se z 0,05 až 2 % hmotnostních lithia a 0,05 až 3 % hmotnostních draslíku, přičemž všechny procentuální údaje jsou vztaženy na celkovou hmotnost katalytického systému.

2 výkresy

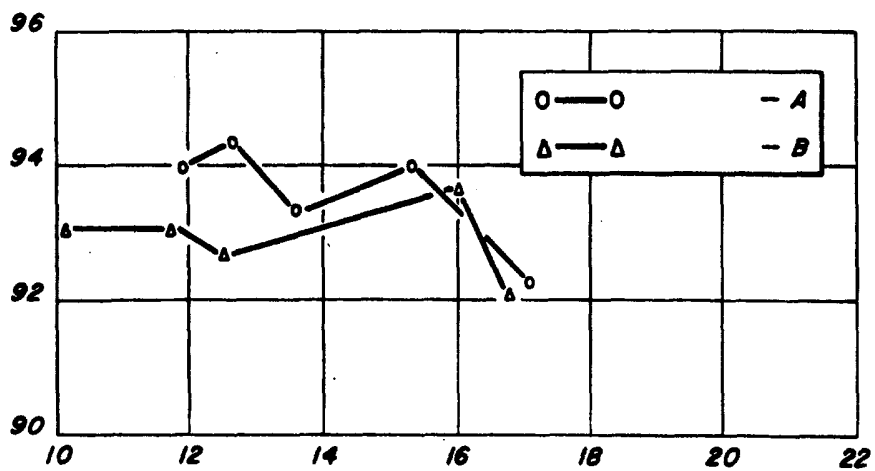
266589

OBR. 1

1/2

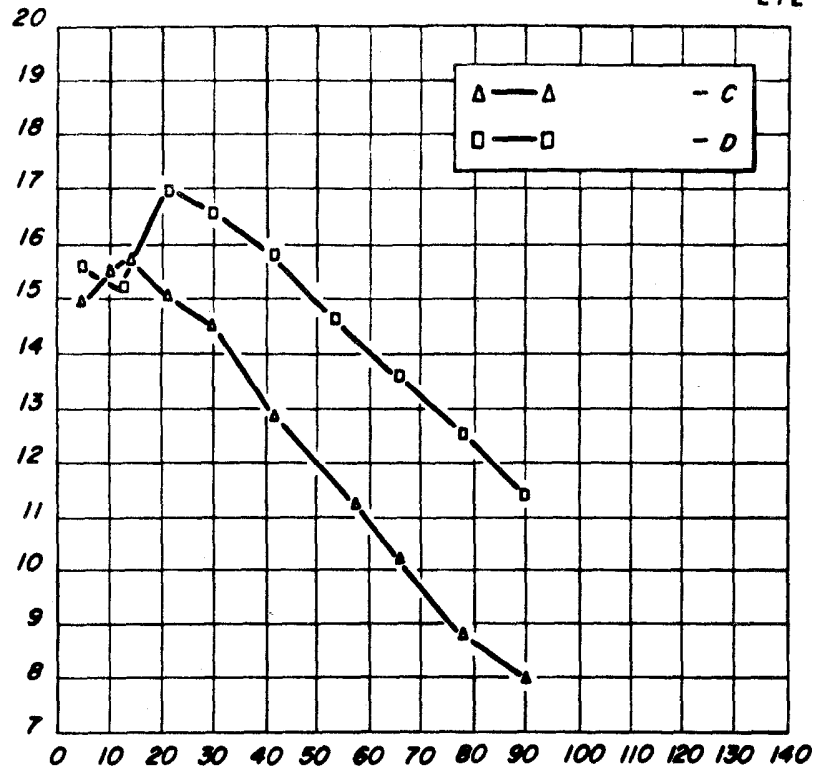


OBR. 2



3. OBR

2/2



4. OBR

