



(19) REPUBLIKA HRVATSKA
DRŽAVNI ZAVOD ZA
INTELEKTUALNO VLASNIŠTVO

(10) Identifikator
dokumenta:



HR P980418 A2

HR P980418 A2

(12) PRIJAVA PATENTA

(51) MKP:

B01J 23/78 (2006.01)

B01J 23/83 (2006.01)

B01J 23/85 (2006.01)

C07C 5/333 (2006.01)

C07C 15/46 (2006.01)

(21) Broj prijave:

P980418A

(22) Datum podnošenja prijave patenta:

29.07.1998.

(43) Datum objave prijave patenta:

30.06.1999.

(31) Broj prve prijave: MI97A001860 (32) Datum podnošenja prve prijave: 01.08.1997. (33) Država ili organizacija podnošenja prve prijave: IT

(71) Podnositelj prijave:

SUED Chemie MT S.r.l., Via Cornaggia, 10, 20123 Milano, IT

(72) Izumitelj:

Carlo Rubini, Via de Cristoforis 21, 22020 San Fermo Della Battaglia, IT

Luigi Cavalli, Via Poerio, 47, 28100 Novara, IT

Esterino Conca, Via Montegrappa 8, 28100 Novara, IT

(74) Zastupnik:

CPZ - CENTAR ZA PATENTE d.d., Zagreb, HR

(54) Naziv izuma:

KATALIZATORI ZA DEHIDROGENIRANJE ETILBENZENA DO STIRENA

(57) Sažetak: Katalizatori za dehidrogeniranje etilbenzena do stirena, koji sadrže željezov oksid, okside alkalijskih i zemnoalkalijskih metala, okside metala lantanidnog niza, okside metala šeste skupine, pripremljeni su iz paste željezovog oksida impregnirane vodenom otopinom cerijeve soli, koja je nakon sušenja obrađena vodenim KOH i kalcinirana za prethodnu tvorbu kalijeve ferata, te su joj potom dodane ostale katalizatorske komponente ili prekursori.

HR P980418 A2

Sadašnji izum odnosi se na katalizatore za dehidrogeniranje etilbenzena do stirena.

5 Poznati tip katalizatora za dehidrogeniranje etilbenzena do stirena temelji se na željezovom oksidu (Fe_2O_3) i sadrži, kao promotore i stabilizatore, okside alkalijskih i zemnoalkalijskih metala, okside elemenata lantanidnog niza i okside metala šeste skupine periodičnog sustava.

10 Sastavi katalizatora, izraženi kao maseni postotak metala, uključuju 50-92 % željezovog oksida, 5-20 % oksida alkalijskog metala, 0.5-14 % oksida zemnoalkalijskog metala, 2-10 % oksida elemenata lantanidnog niza i 0.5-6 % oksida metala šeste skupine.

U prednosti su sastavi, izraženi kao oksidi, koji uključuju željezov oksid, kalijev oksid, kalcijevi/ili magnezijev oksid, cerijev oksid i molibdenov i/ili volframov oksid.

15 U katalizatorima je željezov oksid djelomice prisutan u obliku kalijevog ferata.

Smatra se da je kalijev ferat aktivna katalitička komponenta.

20 Sada je neočekivano pronađeno da je moguće dobiti katalizatore koji posjeduju visoku aktivnost i selektivnost u reakciji dehidrogeniranja etilbenzena do stirena čak pri radu s niskim masenim omjerima (S/O) vode primijenjene u reakciji i etilbenzena.

25 Katalizatori prema izumu sadrže željezov oksid (Fe_2O_3), okside alkalijskih i zemnoalkalijskih metala, okside lantanidnog niza, okside metala šeste skupine periodičnog sustava i kalijev ferat u obliku kristalita brojčane prosječne veličine manje od 2 mikrona. Kalijev ferat za katalizator pripravi se djelovanjem vodenog KOH na pastu željezovog oksida impregniranu vodenom otopinom cerijeve soli, te podvrgavanjem paste, nakon sušenja, kalciniranju pri temperaturi od 600 do 900°C.

30 Drugi sastojci katalizatorskog prekursora potom se dodaju kalciniranom produktu, te se smjesa temeljito pomiješa.

Osušena smjesa melje se i potom ekstrudira, te se dobiju granule katalizatora željenog oblika. Granule se tada podvrgnu kalciniranju pri 600-900°C kroz 1-6 sati. Iznenadujuće je da rezultirajući katalizatori imaju više aktivnosti pri niskim omjerima S/O od odgovarajućih katalizatora pripremljenih dodatkom i miješanjem komponenata u jednom jedinom koraku.

35 Mogućnost uporabe niskih omjera S/O omogućuje znatne uštede energije zbog manjih uporabljenih količina pare. Također je iznenadujuće da katalizatori prema izumu imaju visoke aktivnosti čak i pri niskim omjerima S/O, tj. pod uvjetima u kojima je razrjeđenje etilbenzena veće, te je stoga njegov parcijalni tlak u sustavu niži.

40 Sastav katalizatora prema izumu, izražen kao maseni postotak oksida, uključuje: 50-90 % željezovog oksida (Fe_2O_3), 5-15 % kalijevog oksida, 2-15 % kalcijevog i/ili magnezijevog oksida, 2-10 % cerijevog oksida (CeO_2), 1-10 % molibdenovog i/ili volframovog oksida.

Ponajprije sastav katalizatora uključuje:

- 45 a) 70-80 % željezovog oksida, 8-10 % kalijevog oksida, 8-10 % cerijevog oksida, 2-5 % kalcijevog i magnezijevog oksida, 2-5 % MoO_3 , ili
b) 70-80 % željezovog oksida, 5-8 % kalijevog oksida, 4-10 % cerijevog oksida, 1-3 % magnezijevog i/ili kalcijevog oksida, 4-7 % WO_3 .

50 Željezov oksid (Fe_2O_3) djelomice je prisutan kao kalijev ferat $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ pri čemu n iznosi ponajprije 11, s brojčanom prosječnom veličinom čestica kristalita manjom od 2 mikrona, ponajprije unutar područja od 0.5 do 1.5 mikrona.

Veličina kristalita određena je skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM).

55 Kao što je spomenuto, katalizatori prema izumu pripremljeni su najprije ekstruzijom paste hidriranog željezovog oksida $\text{FeO}(\text{OH})$ (žuti hidrirani željezov oksid) s vodenom otopinom cerijeve soli, kao što je primjerice cerijev nitrat, kojoj je dodana vodena otopina kalijevog hidroksida. Nakon sušenja pri 100-200 °C pasta je kalcinirana pri 600-900 °C kroz 1-6 sati. Kalcinirani produkt je samljeven i potoni pomiješan s molibdenovim trioksidom i/ili WO_3 , magnezijevim i/ili kalcijevim karbonatom, te je pasta nakon sušenja pri 100-200 °C ekstrudirana, čime je dobiven željeni geometrijski oblik, a potom je kalcinirana pri 600-900 °C kroz 1-6 sati.

Mogu se uporabiti različiti geometrijski oblici, kao što je kruti valjak, šuplji valjak, te valjak s laticama i uzdužnim

šupljinama koje su paralelne šupljini cilindrične granule, te suštinski međusobno ekvidistantne.

Omjer između površine i volumena granula u katalizatora u obliku trolatičnih perforiranih granula iznosi najmanje 2.4 cm⁻¹.

U tih je granula omjer između visine granule i udaljenosti među osima šupljina u području od 1.5 do 2.5. Promjer granula je općenito 3-4 mm, a visina iznosi općenito 3-5 mm. Valjkaste granule ove vrste opisane su u EP-A-591792, te je njihov opis time uključen referencijom.

Perforirane i laticne granule pripravljene su tlačnim oblikovanjem, uz primjenu vanjske lubrikacijske tehnike: drugim riječima, mazivo je postavljeno na površinu kalupne komore i muški utikač je uporabljen za tvorbu šupljina, umjesto da je uključen u masu praška koji treba pretvoriti u tablete.

Ponajprije se rabe kruta maziva, kao što su magnezijev stearat i stearinska kiselina.

Uporaba katalizatora u obliku laticnih i perforiranih granula omogućuje znatno smanjenje tlačnog pada u reaktorima s fiksiranom podlogom i poboljšanje katalitičke aktivnosti i selektivnosti.

Reakcija dehidrogeniranja etilbenzena do stirena provodi se prema poznatim metodama, propuštanjem struje etilbenzena i vodene pare preko čvrste podloge katalizatora, pri čemu se radi pri temperaturama od 540 do 650 °C, uz tlakove koji su jednaki ili viši ili niži od atmosferskog tlaka, te uz maseni omjer voda/etilbenzen od 2.4 do 1.5, a ponajprije manji od 2. Prostorna brzina etilbenzenske struje je 0.5 cm³/cm³ čvrste podloge/h.

Sljedeći primjeri prikazani su s namjerom da ilustriraju izum, ne ograničujući ga.

Primjer 1

Pripravljena je pasta miješanjem hidriranog željezovog oksida najprije s vodenom otopinom cerijevog nitrata, potom s vodenom otopinom KOH. Pasta je osušena pri 150°C kroz 2 sata i tada kalcinirana pri 850 °C kroz 2 sata.

Kalcinirani produkt samljeven je i pomiješan s vodenom suspenzijom molibdenovog trioksida, magnezijevog i kalcijevog karbonata, ekstrudiran i potom sušen pri 150°C kroz 2 sata. Osušena smjesa samljevena je i pretvorena u tablete oblika trolatičnih cilindričnih granula sa šupljinama duž osi latica, pri čemu su šupljine međusobno paralelne i paralelne osima valjka.

Unutrašnji promjer šupljina bio je 1.3 mm, debljina stijenki bila je 0.8 mm, polumjer granulnog oboda bio je 2.5 mm, a visina 5 mm. Šupljine su bile smještene na vrhovima jednakostraničnog trokuta. Tvorba tableta provedena je uz uporabu stearinske kiseline kao vanjskog maziva, primijenjene s kontinuiranom strujom zraka na stijekama kalupne komore i na muškom utikaču za tvorbu uzdužnih šupljina.

Granule su kalcinirane pri 650°C kroz 4 sata.

Sastojci su uporabljeni u takvim količinama s kojima se dobio sljedeći konačni pripravak, sastava izraženog kao maseni postotak oksida: Fe₂O₃ = 77 %, K₂O = 9.6 %, CeO₂ = 7 %, MgO = 2 %, CaO = 2 %, MoO₃ = 2.4 %.

Konačna aksijalna rastezna napetost (u smjeru osi valjka) bila je 25 N/čestici.

Volumen pora iznosio je 0.2 cm³/g i sadržavao je 25 % pora polumjera od 800 do 1000 Å, 50 % pora polumjera od 1000 do 2000 Å, te 10 % pora polumjera od 2000 i 4000 Å.

Nisu bile prisutne pore polumjera većeg od 50000 Å.

Plošna površina katalizatora iznosila je 4 m²/g. Ukupna gustoća bila je 0.97 g/cm³.

Brojčana prosječna veličina kristalita iznosila je 1 mikron (određena skenirajućim elektronskim mikroskopom, SEM).

Usporedbeni primjer 1

Pripravljena je pasta miješanjem hidriranog žutog željezovog oksida s cerijevim nitratom, KOH, MoO₃, MgCO₃ i CaCO₃, te vodom. Ekstrudirana smjesa sušena je pri 150°C kroz 2 sata, samljevena i potom tabletirana kao u primjeru 1, te kalcinirana pri 850 °C kroz 2 sata.

Konačan pripravak bio je kao u primjeru 1: plošna površina bila je 5.3 m²/g, volumen pora iznosio je 0.28 cm³/g, a ukupna gustoća iznosila je 0.87 g/cm³.

Primjer 2

Katalizatori iz primjera 1 i Usporedbenog primjera 1 testirani su u čeličnom reaktoru unutrašnjeg promjera 35 mm. Za vrijeme svakog testa u reaktor je stavljeno po 200 cm katalizatora na podlozi od čelične rešetke.

Testovi su provedeni pri 590°C, uz variranje masenog omjera vodene pare i etilbenzena (S/O), a ti su reagensi propuštani katalizatorskim slojem nakon predgrijavanja na 590°C.

Tlak na izlaznom otvoru reaktora bio je 1.05 atm, a satna prostorna brzina etilbenzena bila je 0.5 cm³/cm³ čvrste podloge/h. Uzorci reakcijskih produkata sakupljani su preko 2 sata nakon stabiliziranja sustava kroz najmanje 20 sati za svaki od uvjeta.

Pretvorba i molna selektivnost navedeni su u sljedećoj tablici.

Tablica 1

	S/O	% prevorbe	% selektivnosti
Primjer 1	2.4	66.8	94.8
	2	62.4	95.0
Usporedbeni primjer 1	2.4	66.2	94.7
	2	56.9	95.1

PATENTNI ZAHTEJEVI

- Katalizatori za dehidrogeniranje etilbenzena do stirena, koji sadrže željezov oksid (Fe₂O₃), kalijev oksid, magnezijev i/ili kalcijev oksid, cerijev oksid, volframov i/ili molibdenov oksid i kalijev ferat, a koji imaju brojčanu prosječnu veličinu kristalita manju od 2 mikrona, **naznačeni time**, da se rečeni kalijev ferat prethodno pripravi, prije dodatka ostalih katalizatorskih komponenata ili prekursora, djelovanjem vodenog KOH na pastu hidriranog željezovog oksida impregniranu vodenom otopinom cerijeve soli i potom sušenjem i kalciniranjem rezultirajuće paste.
- Katalizatori prema zahtjevu 1, **naznačeni time**, da se kalciniranje osušene paste provodi pri temperaturama od 600 do 900°C.
- Katalizatori prema zahtjevima 1 i 2, **naznačeni time**, da kalijev ferat ima brojčanu prosječnu veličinu kristalita od 0.5 do 1.5 mikrona.
- Katalizatori prema zahtjevima 1, 2 i 3, **naznačeni time**, da katalizatori imaju sljedeći sastav, izražen kao maseni postotak oksida: 50-90 % željezovog oksida, 5-15 % kalijevog oksida, 2-15 % kalcijevog i/ili magnezijevog oksida, 2-10 % cerijevog oksida (CeO₂), 1-10 % molibdenovog oksida (MoO₃) i/ili volframovog oksida (WO₃).
- Katalizatori prema zahtjevu 4, **naznačeni time**, da imaju sljedeći sastav, izražen kao maseni postotak oksida: 70-80 % željezovog oksida, 8-10 % kalijevog oksida, 8-10 % cerijevog oksida, 2-5 % kalcijevog i/ili magnezijevog oksida, 2-5 % MoO₃.
- Katalizatori prema zahtjevu 4, **naznačeni time**, da imaju sljedeći sastav, izražen kao maseni postotak oksida: 70-80 % željezovog oksida, 5-8 % kalijevog oksida, 4-10 % cerijevog oksida (CeO₂), 1-3 % magnezijevog i/ili kalcijevog oksida, 4-7 % volframovog oksida (WO₃).
- Katalizatori prema zahtjevima 1 do 6, **naznačeni time**, da su u obliku cilindričnih granula s laticama i uzdužnim šupljinama u laticama.
- Katalizatori prema zahtjevu 7, **naznačeni time**, da granule imaju tri latice i uzdužne šupljine u laticama, čije su osi u temelju paralelne onima cilindra i međusobno su ekvidistantne.
- Metoda dehidrogeniranja etilbenzena do stirena izvodi se pri temperaturama od 540°C do 650°C propuštanjem struje etilbenzena i vodene pare iznad katalizatora na čvrstoj podlozi, **naznačena time**, daje rečeni katalizator onaj prema zahtjevu 1.
- Metoda prema zahtjevu 9, **naznačena time**, da se primijeni maseni omjer vodene pare i etilbenzena manji od 2.

SAŽETAK

Katalizatori za dehidrogeniranje etilbenzena do stirena, koji sadrže željezov oksid, okside alkalijskih i zemnoalkalijskih metala, okside metala lantanidnog niza, okside metala šeste skupine, pripremljeni su iz paste željezovog oksida

impregnirane vodenom otopinom cerijeve soli, koja je nakon sušenja obrađena vodenim KOH i kalcinirana za prethodnu tvorbu kalijevog ferata, te su joj potom dodane ostale katalizatorske komponente ili prekursori.