



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 14.03.72 (P. 154037)

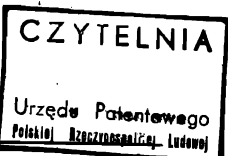
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.74

Opis patentowy opublikowano: 25.02.1977

MKP C07c 5/30
B01j 11/06

Int. Cl² C07C 5/30
B01J 23/62



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Universal Oil Products Company, Des Plaines
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Katalizator do izomeryzacji węglowodorów

1

Przedmiotem wynalazku jest katalizator do izomeryzacji zdolnych do izomeryzacji węglowodorów takich, jak izomeryzowalne parafiny, cykloparafiny, olefiny i alkilowe pochodne węglowodorów aromatycznych. Dokładniej, wynalazek dotyczy katalizatora do izomeryzacji zdolnych i izomeryzacji węglowodorów na skutek stykania się tych ostatnich z mieszaniną katalityczną zawierającą tlenek glinowy, składnik metaliczny z grupy platynowców, chlorowec i składnik typu związku Friedel-Craftsa z halogenkiem metalu.

Procesy izomeryzacji węglowodorów mają olbrzymie znaczenie w przemyśle petrochemicznym oraz rafinacji ropy naftowej. Zapotrzebowanie na izomery ksylenu, szczególnie na para-ksylen, powoduje konieczność opracowania procesów izomeryzacji ksylenów i etylobenzenu prowadzących do otrzymywania potrzebnego izomeru ksylenu, takiego jak para-ksylen. Potrzebne są również parafiny o rozgałęzionym łańcuchu takie, jak izobutan lub izopentan, będące produktami pośrednimi przy produkcji wysokooktanowych paliw, które można uzyskać przez izomeryzację odpowiednich normalnych parafin. Ponadto pożądanym jest aby w paliwach silnikowych produkowanych przez alkilację, ostateczny alkilat był wysoko rozgałęziony. Można to osiągnąć przez alkilowanie izobutanu lub izopentanu wewnętrznymi olefinami C₄—C₇, które z kolei można wytwarzać przez izomeryzację liniowych

2

alfa-olefin przez przesunięcie podwójnego wiązania w pozycję bardziej centralną.

Wynalazek obejmuje katalizator izomeryzacji, który zmniejsza do minimum niepożądane reakcje rozkładu. Katalizator ten składa się z tlenku glinu jako nośnika, składnika metalicznego z grupy platynowców układu okresowego pierwiastków, składnika chlorowcowego takiego jak fluor lub chlor oraz ze związku typu Friedel-Craftsa, takiego jak chlorek, bromek lub fluorek metalu, oraz ze składnika renowego w ilości 0,01—1% wagowych, w przeliczeniu na pierwiastek lub ze składnika germanowego, w którym german jest na wyższym stopniu utlenienia niż w czystym metalu pierwiastkowym w ilości 0,01—5% wagowych, przy czym ilości te są w przeliczeniu na pierwiastek.

Sposób izomeryzacji zdolnego do izomeryzacji węglowodoru, polega na zetknięciu węglowodoru w temperaturze od 0 do 600°C i pod ciśnieniem od ciśnienia atmosferycznego do 100 atm, w obecności wodoru, z wyżej opisanym katalizatorem i odzyskaniu otrzymanego zizomeryzowanego węglowodoru.

Izomeryzacji poddaje się nasycone lub nienasycone węglowodory zdolne do izomeryzacji na skutek kontaktowania się węglowodoru z wyżej podaną mieszaniną katalityczną w następujących warunkach izomeryzacji; temperatura około 0—425°C i szybkość objętościowa cieczy na godzinę i na jednostkę objętości katalizatora od około 0,1 do

około 10. Sposób według wynalazku może być także zastosowany do procesu izomeryzacji zdolnych do izomeryzacji węglowodorów alkioloaromatycznych na skutek stykania się ich z podaną powyżej mieszaniną katalityczną w odpowiednich do izomeryzacji warunkach to jest szybkości objętościowej cieczy około 0,1 do około 20,0, stosunku molowym wodoru do węglowodoru od około 5:1 do około 20:1.

Mieszanina katalityczna stosowana do izomeryzacji wyżej podanych węglowodorów zawiera tlenek glinowy oraz licząc na czyste metale około 0,01 do około 1,0% wagowych platynowców, około 0,1 do 5% wagowych chlorowca, około 0,1 do 1,0% wagowych renu lub około 0,01 do 5,0% germanu oraz od 5 do 100% wagowych związku typu Friedla-Craftsa, licząc na wagę mieszaniny bez halogenku metalu.

Sposób ten może być stosowany do izomeryzacji zdolnych do izomeryzacji węglowodorów nasyconych włączając acykliczne parafiny i cykliczne naftaleny i szczególnie nadaje się do izomeryzacji prostolanicznych lub słabo rozgałęzionych parafin o 4 lub więcej atomach węgla w cząsteczce takich jak normalny butan, n-pentan, n-heksan, n-hepten, n-oktan itd. oraz ich mieszaniny. Stosowane zwykle cykloparafiny zawierające przynajmniej 5 atomów węgla w pierścieniu np. takie jak alkilocyklopentany, cykloheksany, włączając metylocyklopentany, dwumetylocyklopentany, cykloheksan, metylocykloheksan, dwumetylocykloheksan itd. Proces stosuje się także do konwersji mieszanin parafin i/lub naftenów otrzymanych w wyniku selektywnego frakcjonowania i destylację benzyn surowych i naft z pierwszej destylacji. Takie mieszaniny parafin i/lub naftenów obejmują tak zwaną frakcję pentanową, heksanową i ich mieszaniny przy czym nie ogranicza to wynalazku tylko do węglowodorów nasyconych wyżej wymienionych lecz obejmuje także prostolaniczowe lub rozgałęzione węglowodory zawierające do 20 atomów węgla w cząsteczce ze szczególnym preferowaniem węglowodorów C_4-C_9 .

Olefiny, które mogą być stosowane w procesie izomeryzacji są zwykle mieszaniną węglowodorów nienasyconych w przybliżeniu o takim samym ciężarze cząsteczkowym, zawierające izomer-1, izomer-2 i izomery w innych pozycjach zdolne do izomeryzacji do olefin, które posiadają wiązanie podwójne bliżej środka łańcucha węglowego. Sposób ten można stosować do otrzymywania surowca olefinowego dla alkilowania paliwa silnikowego zawierającego optymalną ilość izomerów z bardziej centralnym umieszczeniem wiązania podwójnego, przez zamianę izomeru-1 lub innego izomeru o wiązaniach w pobliżu krańcowych węgli, w olefiny z wiązaniem podwójnym umieszczonym bardziej centralnie w łańcuchu węglowym.

Sposób izomeryzacji może być także stosowany do izomeryzacji takich węglowodorów nienasyconych, jak buten-1, który izomeryzuje do butenu-2 lub 3-metylobuten-1, do 2-metylobuten-2. Również można wykorzystać sposób według wynalazku do przesunięcia wiązania podwójnego bardziej do środka łańcucha w takich węglowodorach niena-

syconych, jak penten-1, heksen-1, heksen-2 i 4-metylopenten-1 otrzymując odpowiednio penten-2, heksen-2, heksen-3 i 4-metylopenten-2, przy czym sposób według wynalazku dotyczy nie tylko podanych wyżej węglowodorów, lecz także obejmuje węglowodory nienasycone posiadające do 20 atomów węgla w cząsteczce, w których możliwe jest przesunięcie wiązania podwójnego bardziej do środka łańcucha węglowego.

Sposób według wynalazku stosuje się także do hydroizomeryzacji olefin prowadzącej do parafin o rozgałęzionych łańcuchach. Dalej, sposób według wynalazku może być wykorzystany do izomeryzacji alkilowanych węglowodorów aromatycznych zdolnych do izomeryzacji, takich jak etylobenzeny, trójmetylobenzeny, dwumetylobenzeny, trójetylobenzeny, normalne propylobenzeny, izopropylobenzeny itd. oraz ich mieszaniny. Spośród alkilowanych węglowodorów aromatycznych preferowane są monocykliczne węglowodory alkioloaromatyczne tj. alkilobenzeny szczególnie alkilobenzeny o 8 węglach oraz nierównowagowe mieszaniny różnych izomerów aromatycznych o 8 atomach węgla. Podane powyżej węglowodory zdolne do izomeryzacji pochodzą z wybranych frakcji ropy naftowej i stanowią albo indywidualne komponenty albo pewne frakcje o określonych zakresach temperatur wrzenia, otrzymane przez selektywne frakcjonowanie i destylację skrakowanego katalitycznie oleju gazowego. W powyższym sposobie węglowodory zdolne do izomeryzacji nie wymagają zateżenia. Na przykład strumienie rafineryjne zawierające mniejsze ilości węglowodorów zdolnych do izomeryzacji otrzymuje się w rafineriach ropy naftowej oraz w różnych instalacjach rafineryjnych takich, jak instalacje krakingu termicznego, krakingu katalitycznego, reformingu termicznego, instalacjach koksowania, polimeryzacji, odwodorniania itp.

Jeśli chodzi o tlenek glinu używany w katalizatorze według wynalazku to najodpowiedniejszym materiałem jest porowaty tlenek glinu zdolny do adsorpcji o wysokiej powierzchni właściwej wynoszącej około 25 do około 500 lub więcej m^2/g . Odpowiednim materiałem są krystaliczne tlenki glinowe znane jako gama- Al_2O_3 , eta- Al_2O_3 , teta- Al_2O_3 z tym, że najlepsze rezultaty otrzymuje się z gama- Al_2O_3 . Ponadto w pewnych wypadkach na nośniku z tlenku glinowego mogą znajdować się małe ilości innych dobrze znanych tlenków nieorganicznych takich jak dwutlenek krzemu, dwutlenek cyrkonu, tlenek magnezu itd. Jednakże preferowanym nośnikiem jest czysty gama- Al_2O_3 . Specjalnie preferowany jest nośnik, który ma pozorną ciężar właściwą od około 0,30 g/cm^3 do około 0,70 g/cm^3 a charakterystyczne parametry powierzchni są następujące: średnia średnica porów od około 50 do około 150 Å, objętość porów od około 0,10 do około 1,0 ml/g , powierzchnia właściwa od około 80 do około 350 m^2/g .

Nośnik z tlenku glinowego można otrzymać albo preparując go syntetycznie lub stosując produkt naturalny. Bez względu na typ stosowanego tlenku glinowego stosuje się aktywowanie przed jego użyciem, które polega na obróbce w jednym lub kilku

procesach obejmujących suszenie, kalcynowanie, obróbkę parą itd. Tlenek glinowy może być w formie znanej jako aktywowany tlenek glinowy, aktywowany handlowy tlenek glinowy, porowaty tlenek glinowy, żel glinowy itd. Tlenek glinowy można otrzymywać w różnych formach takich, jak kulki, pigułki, spieczone bryłki, wytłoczone bryłki, proszek, granulki itd. Do wykorzystania w sposóbie według wynalazku szczególnie preferowaną formą tlenku glinowego są kulki wytwarzane dobrze znaną metodą wkraplania do oleju.

Niezbędnym składnikiem katalizatora według wynalazku jest komponent chlorowcowy. Chociaż chemizm połączenia chlorowca z nośnikiem (tlenkiem glinowym) nie jest dokładnie znany, to jednak uważa się, że komponent chlorowcowy jest połączony albo z nośnikiem glinowym lub z innymi składnikami katalizatora.

Chlorowcem może być fluor, chlor, jod, brom lub ich mieszanina z tych preferowane do celów wynalazku są fluor a szczególnie chlor. Ponadto fluor i chlor mogą być stosowane razem. Chlorowiec można dodawać do nośnika tlenku glinowego w różny sposób, albo podczas preparowania nośnika lub przed lub po dodaniu katalitycznie aktywnych komponentów metalicznych. Na przykład chlorowiec można dodawać w pewnym etapie preparowania nośnika lub do wyprażonego nośnika, jako wodny roztwór takiego kwasu, jak fluorowódór, chlorowódór, bromowódór itd. lub soli kwasu takie, jak kwaśny fluorek amonowy itd.

Komponent chlorowcowy lub tylko jego część może być połączony z tlenkiem glinowym podczas impregnacji tego ostatniego komponentem z grupy platyny np. przez stosowanie mieszaniny kwasu chloroplatynowego z chlorowodem. W innych wypadkach hydrozol tlenku glinowego, typowy surowiec stosowany do wytwarzania tlenku glinowego, może zawierać chlorowiec i w ten sposób wnieść przynajmniej część składnika chlorowcowego do ostatecznej mieszaniny. W każdym razie, chlorowiec powinien być związany z nośnikiem-tlenkiem glinu w taki sposób, aby otrzymana mieszanina ostateczna zawierała, licząc na czysty pierwiastek od około 0,4 do około 1,0% wagowych chloru, jeśli użyty jest chlor lub około 0,5 do około 3,5% wagowych gdy używany jest fluor. Jeśli katalizator ma być użyty do izomeryzacji parafin lub alkiloaromatów, to lepiej gdy zawiera on mniejsze ilości chlorowca.

W szczególności do procesu izomeryzacji olefin dostateczna ilość chlorowca wynosi około 0,1 do około 1,0% wagowych a większe stężenia w podanych przedziałach pożądane są w procesach izomeryzacji parafin i alkiloaromatów. Jak wykazano powyżej katalizator według wynalazku zawiera składnik metaliczny z grupy platyny. Chociaż sposób według wynalazku związany jest w szczególności ze stosowaniem mieszanek katalitycznej zawierającej platynę, to jednak zamierza się włączyć i inne metale z grupy platyny, takie jak pallad, rod, ruten, itd. Komponent metaliczny z grupy platyny taki jak platyna, może występować w końcowej mieszaninie katalitycznej w formie związku takiego, jak tlenek, siarczek, halogenek lub w sta-

nie pierwiastkowym. Ogólnie, ilość komponenta metalicznego z grupy platyny w gotowym katalizatorze jest mała w stosunku do ilości innych składników w mieszaninie katalitycznej. W istocie, ilość komponenta metalicznego z grupy platyny wynosi przeważnie od około 0,01 do 0,1% wagowych ostatecznej mieszaniny katalitycznej licząc na czysty metal. Doskonałe rezultaty uzyskuje się z katalizatorem zawierającym od około 0,3 do około 0,9% wagowych metalu z grupy platyny.

Komponent metaliczny z grupy platyny można wprowadzić do mieszaniny katalitycznej w różny sposób np. przez współstrącanie lub współżelowanie z nośnikiem glinowym, wymianę jonową z nośnikiem glinowym i/lub hydrożelem glinowym, lub przez impregnowanie nośnika glinowego i/lub hydrożelu glinowego na pewnym etapie jego preparowania albo po lub przed prażeniem hydrożelu glinowego itd. W preferowanej metodzie preparowania katalizatora stosuje się rozpuszczalny w wodzie związek metalu z grupy platyny, którym impregnuje się nośnik glinowy. W ten sposób, metal z grupy platyny można dodać do nośnika przez zmieszanie tego ostatniego z wodnym roztworem kwasu chloroplatynowego.

Spośród innych rozpuszczalnych w wodzie związków platyny, jako roztwory impregnacyjne można stosować chloroplatynian amonowy, chlorek platyny, związek dwunitrodwuamino platynowy itd. lecz nie koniecznie z takimi samymi rezultatami. Stosowanie związku typu chlorku platyny takiego, jak kwas chloroplatynowy preferowane jest z tego powodu, że ułatwione jest wprowadzanie w jednym etapie zarówno komponenta platynowego jak i przynajmniej małej ilości komponenta chlorowcowego. Do roztworu impregnacyjnego dodawany jest przeważnie chlorowódór celem dalszego ułatwienia przy wprowadzaniu komponenta chlorowcowego. Ponadto zalecane jest powszechnie impregnowanie nośnika po jego prażeniu aby zmniejszyć do minimum ryzyko wymycia wartościowych związków platynowców; w pewnych jednakże przypadkach korzystne może być impregnowanie nośnika już w stanie żelowanym. Po impregnacji otrzymany zaimpregnowany nośnik suszy się i poddaje prażeniu w wysokiej temperaturze lub utlenianiu.

Jeśli katalizator według wynalazku zawiera składnik renowy to może on występować jako renowy metaliczny, związek chemiczny taki, jak tlenek, siarczek lub halogenek, albo tworzyć połączenia chemiczne lub fizyczne z nośnikiem glinowym i/lub innymi komponentami katalizatora. Komponent renowy można wprowadzać do mieszaniny katalitycznej na pewnym etapie preparowania katalizatora. Ogólną regułą jest wprowadzanie renowy w późniejszym etapie, aby nie tracić bardzo drogiego metalu w takich etapach, jak przemywanie czy oczyszczanie. Preferowana procedura wprowadzenia składnika renowego obejmuje impregnowanie nośnika glinowego przed, w czasie lub po dodaniu innych składników.

Roztwór do impregnowania może być w pewnych przypadkach wodnym roztworem odpowiedniej kwasowej soli renowy, jak wodny roztwór halogenu renowy np. chlorek; lepszym jednakże

roztworem impregnacyjnym jest wodny roztwór kwasu nadrenowego. Powszechnie stosuje się taką metodę, że komponent renowy jest zaimpregnowany wcześniej, jednocześnie z lub po dodaniu do nośnika komponentu metalicznego z grupy platyny. Najlepsze jednakże rezultaty uzyskuje się, gdy komponent renowy jest zaimpregnowany jednocześnie z komponentem metalicznym z grupy platyny.

Preferowany roztwór impregnacyjny zawiera kwas chloroplatynowy, chlorowódór i kwas nadrenowy. Ponadto specjalnie preferowaną mieszanekę katalityczną otrzymuje się wtedy, gdy stosunek wagowy liczony na czyste metale, komponenta renowego do komponenta metalicznego z grupy platyny waha się w zakresie od około 0,05 : 1 do około 2,75 : 1. Jest to szczególnie słuszne, gdy całkowita zawartość wagowa komponenta renowego plus komponenta metalicznego z grupy platyny w mieszanke katalitycznej waha się w granicach od około 0,2 do 1,5% wagowych, a jeszcze lepiej od około 0,4 do około 1,0 licząc na czyste metale.

Zgodnie z tym, przykładami specjalnie preferowanych mieszanek katalitycznych są mieszaniki o następującym składzie: 0,1% wagowych Re + 0,65% wagowych Pt, 0,2% wagowych R + 0,55% wagowych Pt; 0,375% wagowych Re + 0,375% wagowych Pt; 0,55% wagowych Re + 0,20% wagowych Pt; i 0,65% wagowych Re + 0,1% wagowych Pt. Jeżeli jednakże ilości siarki w surowcu są większe niż około 1 ppm, to stosunek molowy platyny do renu jest większy niż zalecany. Gdy w sposobie według wynalazku stosuje się mieszanekę katalityczną zawierającą składnik germanowy, to istotną sprawą jest, aby german w tej mieszanke był na wyższym stopniu utlenienia niż pierwiastkowy metal. To znaczy, że komponent germanowy mieszaneki katalitycznej musi zawierać german na +2 lub +4 stopniu utlenienia, przy czym najlepiej jeśli +4 stopniu utlenienia.

Zgodnie z tym, komponent germanowy będzie występował w mieszanke katalitycznej jako związek chemiczny w rodzaju tlenku, siarczku, halogenku itd., w których german znajduje się na żądanym stopniu utlenienia, lub jako kompozycja z materiałem nośnika, w której german występuje na tym wyższym stopniu utlenienia. Na podstawie dotychczasowych badań należy uważać, że komponent germanowy w mieszanke występuje pod postacią tlenku germanowego lub germanawego. Ważną rzeczą jest, że te ograniczenia odnośnie stopnia utlenienia składnika germanowego wymagają szczególnej ostrożności przy preparowaniu i stosowaniu takiej mieszaneki, aby zabezpieczyć się przed możliwością wytworzenia germanu metalicznego przez redukcję w wysokiej temperaturze.

Komponent germanowy można wprowadzić do mieszaneki katalitycznej w dowolny, dobrze znany sposób, taki jak np. współstrącenie lub współżelowanie z porowatym materiałem nośnika, przez wymianę jonową z żelowanym materiałem nośnika lub przez impregnowanie materiału nośnika po albo przed procesem suszenia i prażenia. Jedną z metod wprowadzania komponenta germanowego do mieszaniny katalitycznej obejmuje współstrąca-

nie komponenta germanowego podczas preparowania zalecanego nośnika jakim jest tlenek glinowy. Według tej metody do hydrozolu tlenku glinowego dodaje się odpowiedniego rozpuszczalnego związku germanowego takiego, jak czterochlorek germanu, potem łączy hydrozol z odpowiednim środkiem żelującym i wkrapla otrzymaną mieszaninę do łaźni olejowej itd. jak szczegółowo opisano poprzednio. Po wysuszeniu i wyprażeniu otrzymany żelowany materiał nośnika stanowi kombinację tlenku glinowego i tlenku germanu.

Preferowana metoda wprowadzania komponenta germanowego do mieszaniny katalitycznej wiąże się z użyciem do impregnacji porowatego materiału nośnika, rozpuszczalnego, zdolnego do rozkładu związku germanu. W zasadzie rozpuszczalnik stosowany w tym etapie impregnacji wybiera się na podstawie zdolności do rozpuszczania pożądanego związku germanowego i lepiej jeśli jest to wodny roztwór kwasu. W ten sposób komponent germanowy można dodać do materiału nośnika przez zmieszanie tego ostatniego z wodnym kwasnym roztworem odpowiedniej soli germanu lub odpowiedniego związku germanu takiego, jak czterochlorek germanu, dwuflorek germanu, czterofluorek germanu, dwujodek germanu, siarczek germanu itp. Szczególnie polecany jest roztwór impregnacyjny zawierający tlenek germanu rozpuszczony w wodzie chlorowej. Powszechnie impregnuje się komponentem germanowym albo przed, równocześnie lub po dodaniu komponenta z grupy platyny do materiału nośnika. Doskonałe rezultaty uzyskuje się podczas jednoczesnego impregnowania komponentem germanowym i komponentem z grupy platyny.

Preferowany roztwór impregnacyjny zawiera kwas chloroplatynowy, chlorowódór i tlenek germanowy rozpuszczalny w wodzie chlorowej. Po etapie impregnowania otrzymana mieszanina jest suszona i prażona jak to opisano poprzednio. Bez względu na stosowany związek germanowy w zalecanym etapie impregnacji ważne jest jednolite rozprowadzenie komponenta germanowego w całym materiale nośnika. Celem osiągnięcia tego celu konieczne jest utrzymanie pH roztworu impregnacyjnego w zakresie od około 1 do około 7 i rozcieńczenie tego roztworu do objętości przekraczającej zasadniczo objętość impregnowanego nośnika.

Preferowany stosunek objętości stosowanego roztworu impregnacyjnego do materiału nośnika powinien wynosić przynajmniej 1,5 : 1, a lepiej od około 2 : 1 do około 10 : 1 lub większy. Podobnie lepiej jest stosować odpowiednio długi czas kontaktu w etapie impregnacji wahający się od około 1/4 godziny aż do około 1/2 godziny lub dłużej, przed rozpoczęciem suszenia mającego na celu usunięcie nadmiaru rozpuszczalnika, co zabezpiecza wysoką dyspersję komponenta germanowego w materiale nośnika. Materiał nośnika również lepiej jeśli jest stale mieszany podczas etapu impregnacji.

Wysoka dyspersja małych krystalitów komponentu germanowego w materiale nośnika jest istotna dla utrzymania w warunkach redukcyj-

nych stosowanych w opisanych dalej etapach redukcji, jak również w warunkach redukcji jakie istnieją przy zastosowaniu tej mieszanki w procesie izomeryzacji. Jednym z zasadniczych efektów wprowadzenia komponentu halogenkowego do mieszanki katalitycznej, jest utrzymanie lub unieruchomienie komponentu germanowego w stanie wysokiego zdyspersgowania i zapewnienia wysokiej jego odporności na następne warunki redukcji. Mimo jednak tej odporności konieczna jest jeszcze ostrożna kontrola warunków w jakich znajduje się mieszanka, celem utrzymania germanu w stanie utlenionym. Mówiąc inaczej, należy unikać przedłużenia czasu stykania się mieszanki katalitycznej z wodorem w temperaturach w zasadzie powyżej 538°C. Jeżeli chodzi o ilość komponenta germanowego zawartego w mieszance katalitycznej, to lepiej jest jeśli ilość ta wynosi od około 0,01 do około 5,0% wagowych końcowej mieszanki, licząc na czysty metal, chociaż w pewnych przypadkach można stosować także większe ilości germanu.

Najlepsze wyniki otrzymuje się gdy zawartość germanu wynosi od około 0,05 do około 2,0% wagowych. Bez względu na absolutne ilości stosowanego komponenta germanowego i komponenta z grupy platyny lepiej jest, jeśli stosunek atomowy germanu do metalu z grupy platyny zawartych w katalizatorze waha się od około 0,1:1 do około 10:1 z tym, że najlepsze rezultaty otrzymuje się przy stosunku w granicach od około 0,5:1 do 5:1. Szczególnie ma to miejsce wtedy, gdy całkowita zawartość komponenta germanowego oraz platynowca w mieszance katalitycznej wynosi od około 0,1 do około 3% wagowych mieszanki, licząc na czysty german i metal z grupy platynowców.

Bez względu na szczegóły odnośnie połączenia komponentów katalizatora z nośnikami, końcowy katalizator jest na ogół suszony w temperaturze 93°C od około 2 do 24 godzin lub dłużej i na końcu prażony w temperaturze od około 371°C do około 593°C przez 0,5–10 godzin a lepiej od około 1 do około 5 godzin.

Bardzo korzystne jest poddanie otrzymanej prażonej mieszanki katalitycznej przed jej użyciem do konwersji węglowodorów, redukcji wolną wodą. Ten etap jest niezbędny dla zabezpieczenia jednolitości i maksymalnej dyspersji komponenta metalicznego w całym nośniku glinowym. Jako czynnik redukujący w tym etapie lepiej jest stosować czysty i suchy wodór (o zawartości mniejszej niż 20 objętościowych ppm H_2O). Dla katalizatora zawierającego ren, czynnik redukujący styka się z prażonym katalizatorem w temperaturze od około 426°C do około 649°C przez okres czasu od około 0,5 do 10 godzin lub dłużej, efektywny dla rzeczywistej redukcji obu komponentów metalicznych do czystych metali. W przypadku katalizatora z germanem temperatura redukcji wynosi od około 426°C do 538°C, w której to temperaturze następuje redukcja komponenta metalicznego z grupy platyny do czystego metalu z utrzymaniem germanu w stanie utlenionym. Redukcję tę można przeprowadzić stosując uprzed-

nio wysuszenie instalacji w zasadzie do stanu bezwodnego i używając bezwodnego wodoru.

Istotną cechą wynalazku jest to, aby mieszanka katalityczna była impregnowana bezwodnym halogenkiem metalu typu Friedel-Craftsa, a zwłaszcza chlorkiem glinowym. Innymi odpowiednimi halogenkami metali są bromek glinu, chlorek żelazowy, chlorek cynkowy i chlorek berylowy. Impregnowanie to można wykonać przez sublimację chlorku glinowego na mieszaninę renu (lub germanu)-platynę-tlenek glinu w takich warunkach, że sublimowany chlorek glinowy zostaje chemicznie połączony z grupami hydroksylowymi mieszaniny. Reakcji tej towarzyszy usuwanie od około 0,5 do około 2,0 moli chlorowodoru na mol prze-reagowanego chlorku glinu. Ponieważ chlorek glinu sublimuje w temperaturze około 184°C, to odpowiednia temperatura impregnacji waha się w granicach od około 180°C do około 700°C, a ko-rzystnie 200°C do około 600°C.

Sublimację można prowadzić pod ciśnieniem atmosferycznym lub pod podwyższonym ciśnieniem i w obecności takich rozcieńczalników, jak gazy obojętne, wodór i lekkie węglowodory parafinowe. Impregnowanie można prowadzić okresowo lecz korzystne jest przepuszczanie pary sublimowanego $AlCl_3$ w mieszaninie z gazem obojętnym takim, jak H_2 przez prażone złożo katalizatora. W obu tych metodach ciągle odkładany jest $AlCl_3$ a usuwany wydzielany HCl .

Ilość halogenku metalu połączonego z mieszan-
ką renowo-platynowo-glinową (tlenkiem glinu) mo-
że wahać się od około 5% do około 100% wago-
wych pierwotnej mieszanki. Ostateczna mieszanka
zawiera nieprzereagowany halogenek metalu, któ-
ry zostaje usunięty przez ogrzewanie mieszanki
w temperaturze od około 300°C przez odpowiedni
okres czasu potrzebny dla usunięcia halogenku me-
talu. Dla chlorku glinowego ta odpowiednia tem-
peratura wynosi od około 400°C do około 600°C
a czas od około 1 do około 48 godzin.

Reakcja chlorku glinowego z grupami hydroksy-
lowymi tlenku glinowego wytwarza centra aktyw-
ne $Al-O-AlCl_2$, które mogą zwiększać własności
katalityczne pierwotnej mieszanki platyna-ren-
tlenek glinu. Ponadto w pewnych przypadkach
otrzymana zredukowana mieszanka katalityczna
może być poddana siarkowaniu mającemu na celu
wprowadzenie do mieszanki około 0,05 do około
0,50% wagowych siarki, licząc na czysty pierwia-
stek. Lepiej jeśli to wstępne siarkowanie zacho-
dzi w obecności wodoru i odpowiedniego związku
zawierającego siarkę jak np. siarkowodór, mer-
kaptany o niższym ciężarze cząsteczkowym, siarcz-
ki organiczne itd. Typowa procedura postępowania
polega na traktowaniu zredukowanego katalizato-
ra gazem „siarkującym” takim, jak mieszanina
wodoru i siarkowodoru zawierająca około 10 moli
wodoru na mol siarkowodoru w warunkach po-
trzebnych do wprowadzenia siarki to jest w za-
kresie temperatur od około 10°C aż do około 538°C
lub wyżej.

Zgodnie z wynalazkiem, węglowodór zdolny do
izomeryzacji w mieszaninie z wodorem styka się
w strefie konwersji węglowodoru z wyżej opisa-

nym katalizatorem. Stykanie można przeprowadzić stosując katalizator w systemie warstwy nieruchomej, złoża ruchomego, złoża fluidalnego lub w operacji periodycznej (typu dozownika). Ze względu jednak na niebezpieczeństwo strat wartościowego katalizatora na skutek jego ścierania się oraz ze względu na dobrze znane inne zalety lepiej jest stosować system warstwy nieruchomej. W systemie tym, gaz wzbogacony w wodór i ładunek wsadowy zostają podgrzane do pożądanej temperatury reakcji i następnie przechodzą do konwersji w której znajduje się nieruchome złożo opisanego poprzednio katalizatora. Oczywiście zrozumiałe jest, że strefę konwersji może stanowić jeden lub kilka oddzielnych reaktorów połączonych w ten sposób, aby utrzymać była żądana temperatura konwersji na wejściu do każdego reaktora. Należy także zauważyć, że reagenty mogą stykać się ze złożem katalizatora przy ruchu ich w górę, w dół lub w strumieniu promienistym. Ponadto należy zanotować, że reagenty mogą być w fazie ciekłej, fazie mieszanej ciekło-parowej lub w fazie parowej. Najlepsze wyniki otrzymuje się stosując fazę parową.

Sposób izomeryzacji zdolnych do izomeryzacji węglowodorów olefinowych i nasyconych z zastosowaniem katalizatora według wynalazku lepiej jest prowadzić systemem ciągłym w układzie warstwy nieruchomej. Jedną z metod polega na ciągłym przepuszczaniu wodoru (z 0,1 do 10 moli wodoru na mol węglowodoru) przez strefę reakcyjną zawierającą katalizator utrzymując w tej strefie właściwe warunki izomeryzacji takie jak temperatura w zakresie od około 0° do około 425°C lub wyżej oraz ciśnienie od ciśnienia atmosferycznego do około 100 atm lub wyżej.

Węglowódor przechodzi przez katalizator z szybkością objętościową (zdefiniowaną jako objętość ciekłego węglowodoru przepuszczanego na godzinę na objętość katalizatora) od około 0,1 do 10 lub więcej. Jako rozcieńczalniki stosuje się argon, azot, lub wodór. Produkt zizomeryzowany jest usuwany w sposób ciągły, oddzielany od wycieku reaktorowego i odzyskiwany zwykłymi sposobami, korzystnie na drodze destylacji frakcjonowanej, a nieprzereagowany materiał wyjściowy zawraca się do procesu. Również proces izomeryzacji węglowodorów alkiloaromatycznych zdolnych do izomeryzacji lepiej jest prowadzić przepuszczając węglowodory aromatyczne przez strefę reakcyjną zawierającą opisany poprzednio katalizator i utrzymując w tej strefie właściwe warunki do izomeryzacji węglowodorów alkiloaromatycznych. Temperatura powinna wynosić od około 0°C do około 600° lub wyżej, ciśnienie od atmosferycznego do około 100 atm lub więcej.

Węglowódor reaguje w mieszaninie z wodorem przy obciążeniu objętościowym katalizatora od około 0,1 do około 20 lub więcej ciekłego węglowodoru na godzinę i objętość katalizatora, stosunek molowy wodoru do węglowodoru wynosi od około 5:1 do około 20:1. Można stosować także rozcieńczalniki obojętne takie jak azot, argon, itp. Produkt zizomeryzowany usuwa się w sposób ciągły, oddziela od wycieku z reaktora zwykłymi me-

todami takimi jak np. destylacja frakcjonowana lub krystalizacja i odzyskiwanie.

Przykład I. Tlenek glinowy w postaci kulek o średnicy 0,16 cm stanowiący materiał nośnika otrzymuje się w sposób następujący: pastylki glinu rozpuszcza się w kwasie solnym otrzymując zol chlorku hydroksyglinowego i dodaje do niego sześciometylenotetraminy. Otrzymany roztwór żeluje się przez wkraplanie go do łaźni olejowej otrzymując cząsteczki hydrozolu tlenku glinowego, które stabilizuje się i przemycza a następnie suszy i praży. Otrzymany gama-tlenek glinu zawiera około 0,3% wagowych związanego chloru. Cząstki $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ stykają się następnie z roztworem impregnacyjnym zawierającym kwas chloroplatynowy, chlorowódor i kwas nadrenowy w takich ilościach, aby w mieszaninie końcowej znajdowało się 0,60% wagowych platyny, 0,2% wagowych renu i 0,85% związanego chloru — wszystkie ilości liczone są na czyste pierwiastki. Zaimpregnowane kulki są następnie suszone w temperaturze 149°C przez 1 godzinę i prażone w atmosferze powietrza w temperaturze około 524°C przez 1 godzinę. Otrzymane zaimpregnowane cząstki są następnie redukowane wodorem zawierającym mniej niż 1 ppm objętościowy wody, w temperaturze około 549°C pod ciśnieniem nieco wyższym od ciśnienia atmosferycznego, szybkość przepływu strumienia wodoru przez cząsteczki katalizatora jest taka, aby uzyskać szybkość objętościową na godzinę (GHSV) około 720 przez okres 1 godziny.

100 g zredukowanej mieszanki platyna-ren-tlenek glinu umieszczono na całej długości szklanego autoklawu obrotowego z 75 g bezwodnego chlorku glinowego. Autoklaw został szczelnie zamknięty, ciśnienie wodoru wynosiło 1,76 kg/cm² ogrzany i obracany przez 2 godz. w temperaturze 250°C. Po tym czasie autoklaw pozostawiono do schłodzenia, ciśnienie obniżono przez skrubler żrący, po czym autoklaw otwarto i mieszankę usunięto. Waga mieszanki wykazywała 15%-owy wzrost. W skrublerze żrącym ilość zaadsorbowanego chlorowodoru wyniosła 5% wagowych pierwotnej mieszanki co odpowiada około 0,8 mola HCl na mol zaadsorbowanego AlCl_3 .

Przykład II. Część katalizatora z przykładu I zastosowano do izomeryzacji n-butanu pod ciśnieniem 21,09 kg/cm² przy stosunku molowym wodoru do węglowodoru równym 0,5 i szybkości objętościowej na godzinę (LHSV) równej 1,0 w temperaturze 230°C. Stwierdzono konwersję n-butanu do izobutanu; przybliżony stopień konwersji wynosił 45% wagowych wejściowego butanu.

Przykład III. Inną porcję katalizatora z przykładu I umieszczono w odpowiednim reaktorze do izomeryzacji ciągłej utrzymując temperaturę około 210°C i ciśnienie około 17,5 kg/cm². Do reaktora podawany jest w sposób ciągły metylocyklopentan, który ulega konwersji do cykloheksanu.

Przykład IV. Tlenek glinowy w postaci kulek o średnicy 0,16 cm stanowiący materiał nośnika otrzymuje się przez wytworzenie zolu chlorku hydroksyglinowego, który powstaje przez rozpuszczenie czystych pastylek glinu w roztworze kwa-

su solnego, dodanie sześciometylenotetraminy do otrzymanego zolu, żelowanie roztworu przez wkroplenie jego do łaźni olejowej i otrzymanie kulistych cząstek hydrożelu glinowego. Po stabilizowaniu i przemyciu tych cząstek roztworem amoniakalnym potem wysuszeniu i wyprażeniu ich otrzymuje się kuliste cząstki γ - Al_2O_3 zawierające około 0,3% wagowe związane chloru.

Odmierzoną ilość kryształków dwutlenku germanu umieszczono w łódce porcelanowej i poddano redukcji czystym wodorem w temperaturze około 650°C przez około 2 godziny. Otrzymane czarnoszary stały materiał rozpuszczono w wodzie chlorowej uzyskując wodny roztwór tlenku germanu. Następnie przygotowano wodny roztwór zawierający kwas chloroplatynowy i kwas solny. Te dwa roztwory zmieszano dokładnie razem i użyto do impregnacji cząstek γ - Al_2O_3 stosując takie ilości roztworów aby w produkcie końcowym znajdowało się 0,25% wagowych Ge i 0,375% wagowych Pt.

Celem uzyskania jednolitego rozdziału obu komponentów metalicznych w całym materiale nośnika impregnację przeprowadzono przez dodawanie cząstek materiału nośnika do mieszaniny impregnacyjnej stosując ciągłe mieszanie. Ponadto objętość roztworu była dwa razy większa niż objętość cząstek materiału nośnika. Mieszanina impregnacyjna stykała się z cząstkami nośnika przez około 1/2 godziny, w temperaturze około 21°C. Następnie temperaturę mieszaniny impregnacyjnej podniesiono do około 107°C i nadmiar roztworu odparowano przez okres 1 godziny. Otrzymane suche cząstki poddano prażeniu w atmosferze powietrza w temperaturze około 496°C przez około 1 godzinę. Wyprażone kulki poddano następnie działaniu strumienia powietrza zawierającego HCl w stosunku molowym około 40:1 przez okres 4 godzin w temperaturze 524°C celem uzyskania zawartości chlorowca w cząstkach katalizatora, do wartości około 0,90.

Analiza otrzymanych cząstek katalizatora wykazała zawartość w nich około 0,375% wagowych platyny, około 0,25% wagowych germanu i około 0,85% wagowych chloru — licząc na czyste pierwiastki. Cząstki katalizatora poddano następnie wstępnej suchej redukcji czystym wodorem zawierającym mniej niż 20 ppm objętościowych H_2O w temperaturze około 537°C przy ciśnieniu nieco wyższym od atmosferycznego i przy szybkości przepływu strumienia wodoru odpowiadającej godzinowej szybkości objętościowej około 720. Wstępny okres redukcji trwał około 1 godziny. 200 g zredukowanej mieszanki platyna-german-tlenek glinu umieszczono wzdłuż szklanego obrotowego autoklawu wraz z 150 g bezwodnego AlCl_3 .

Autoklaw szczelnie zamknięto, ciśnienie wodoru podniesiono do 1,75 kg/cm² i ogrzewano obracając przez 2 godziny w temperaturze 300°C. Po tym czasie pozostawiono autoklaw do schłodzenia, ciśnienie obniżono przez skrubler żrący, autoklaw otwarto i usunięto z niego otrzymaną mieszaninę. Analiza tej mieszaniny wykazała około 15%-owy przyrost wagi licząc na pierwotną mieszaninę platyna-german równoważną wysublimowanemu, mniej AlCl_3 . Żrąca płuczka wieżowa zawiera zaadsorbowany HCl równoważny około 50% wagowym, pierwotnej mieszanki, co odpowiada około 0,8 mola HCl wydzielonego na mol przereagowanego AlCl_3 .

Przykład V. Część katalizatora otrzymanego w przykładzie umieszczono w odpowiednim reaktorze do izomeryzacji znajdującym się w instalacji pilotowej o ciągłym przepływie i nieruchomym złożu katalizatora. Przeprowadzono izomeryzację butanu. N-butan przepływał przez reaktor w sposób ciągły z szybkością objętościową na godzinę (LHSV) wynoszącą 1,0; stosunek molowy wodoru do węglowodoru wynosi 0,5 a ciśnienie w reaktorze utrzymuje się 31,6 kg/cm² i temperatura 220°C. Zachodzi izomeryzacja n-butanu do izobutanu; przybliżony stopień konwersji n-butanu do izobutanu wynosi około 45% wagowych pierwotnego n-butanu wchodzącego do reaktora.

Zastrzeżenia patentowe

1. Katalizator do izomeryzacji węglowodorów składający się z tlenku glinu jako nośnika, składnika metalicznego z grupy platynowców, składnika chlorowcowego takiego jak fluor lub chlor oraz związku typu Friedel-Craftsa takiego jak chlorek, bromek lub fluorek metalu, **znamienny tym**, że zawiera ponadto składnik renowy w ilości 0,01—1% wagowych, w przeliczeniu na pierwiastek lub składnik germanowy, w którym german jest na wyższym stopniu utlenienia niż w czystym metalu pierwiastkowym, w ilości 0,01—5% wagowych, w przeliczeniu na pierwiastek, przy czym te dwa ostatnie składniki sprowadzają reakcje rozkładu węglowodorów do minimum.

2. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera german w postaci dwutlenku germanu.

3. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera jako składnik metaliczny z grupy platynowców platynę lub pallad w postaci metalu lub w postaci soli.

4. Katalizator według zastrz. 1 albo 2 albo 3, **znamienny tym**, że zawiera 0,1—5% wagowo chlorowca oraz 0,01—1,0% wagowo metalu z grupy platynowców, przy czym zarówno ilość chlorowca jak i metalu są obliczane w przeliczeniu na pierwiastki.