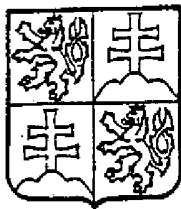


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 00489-92

(13) A3

(22) 19.02.92

(32) 20.02.91

(31) 91/4105223

(33) DE

(40) 16.09.92

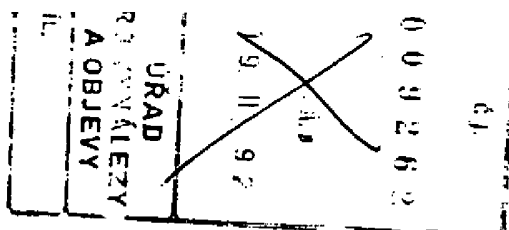
5(51) B 01 J 29/32.
C 01 B 33/34
C 07 C 15/067

(71) LEUNA-WERKE AG, Leuna, DE

(72) John Heino dr., Halle, DE
Neubauer Hans-Dieter dr., Merseburg, DE
Birke Peter prof. dr., Halle, DE
Berrouschot Hans-Dieter, Langendorf, DE
Klempin Jürgen dr., Schwedt, DE
Schreiber Erhard, Schwedt, DE

(54) Katalyzátor k přeměně technických C8 s aromatic-
kými frakcemi

(57) Katalyzátor k přeměně technických C₈ s
aromatickými frakcemi za přítomnosti vodíku,
xylenů a ethylbenzenu v koncentraci mimo
termodynamickou rovnováhu. Překvapivě bylo
zjištěno, že pentasilzeolith se strukturou MFI
obalený před výstavbou do matrice Al₂O₃
obsahující platinu a pseudobornit, poskytl
katalyzátor s vysokou aktivitou a selektivitou,
které jsou dobře řiditelné. Bazickou vazbou a
dlouhou pracovní dobou. Obsah platiny v
katalyzátoru je menší než 0.1 hmot. %.



Katalyzátor k přeměně technických C_8 s aromatickými frakcemi

Oblast techniky

Vynález se týká katalyzátoru k přeměně technických uhlovodíků C_8 s aromatickými frakcemi za přítomnosti vodíku, xylenu v koncentraci mimo termodynamickou rovnováhu, rovněž až kolem 30 % hmot. ethylbenzenu.

Dosavadní stav techniky

Z DE - PS 2 442 241 je známo při přeměně aromatických C_8 - uhlovodíkových vazeb nasazení katalyzátoru, který obsahuje zeolith typu ZSM - 5. Katalyzátor se vyrobí tím, že se zeolith vytvoří vazbami jako oxid hlinitý a eventuálně výměnou iontů s hydrogenačními kovovými komponentami kovů VIII. vedlejší skupiny periodické soustavy prvků, jako je nikl.

Z EP 243 684 jsou známé katalyzátory na bázi zeolithu, které obsahují matriční materiál, jako je oxid hlinitý, a 0,05 až 10 % hmot. hydrogenační - / dehydrogenační komponenty, jako je platina.

Katalyzátory na bázi pentasilzeolithu, který je tvořen vazbou jako oxid hlinitý, a je opatřen platinou jako hydrogenační kovovou komponentou, jsou mezi jiným popsány v EP 18 498, 38 141, 87 906, 151 351, 273 091 a 303 527, rovněž v US - PS 4 873 387 a 4 899 012. Tyto katalyzátory musí xylen izomerovat a ethylbenzén dealkylovat, přičemž se usiluje o vysokou tendenci k udržení kruhového řetězce. To znamená, že se xylen udržuje bez ztrát selektivní a ethylbenzen se dále odstraní z C_8 aromatické oblasti. Selektivní přeměna ethylbenzenu na xylen je v tomto systému sotva možná, takže se v lepším případě může získat původní sumární množství na-

sazené na xylenu.

Podstata vynálezu

Úkolem vynálezu je vytvořit katalyzátor, u něhož je přeměna technických C_8 s aromatickými frakcemi vysoko selektivní a vysoko aktivní, rovněž pracuje stabilně dlouhou dobu a je vhodný k přeměně xylenů izomerací, přičemž se nastaví termodynamická rovnováha mezi třemi izomery. Ethylbenzen se musí současně buď:

- a) dealkylovat na benzen nebo rozdělit na benzen a aromatický řetězec C_{10} nebo
- b) izomerovat na p - xylen a/nebo o - xylen.

Dále musí být parafinické látky převedeny hydrolýzou na lehce oddělitelné látky.

Neočekávaně byl nalezen katalyzátor k přeměně technických C_8 s aromatickými frakcemi za přítomnosti vodíku a bazických vazeb dusíku, který obsahuje 10 až 70 hmot. % pentasilzeolitu a který je před zpracováním v Al_2O_3 - matici suspenzován v roztoku dusičnanu amonného, a je k němu přidán roztok amoniaku, přičemž krystaly zeolitu jsou obaleny 1 až 5 hmot. % Al_2O_3 , vztaženo na zeolith. Pentasilzeolith je zpracován výhodně tvářením do matrice z oxidu hlinitého, který obsahuje jako hydrogenační komponentu platinu. Obsah platiny v katalyzátoru činí 0,01 až 0,1 % hmot, vztaženo na celé složení.

Výhodně činí obsah platiny v katalyzátoru 0,01 až 0,04 % hmot, vztaženo na bázi bez vody a amoniaku. Katalyzátorové části sestávají ze ZSM - 5 podobného pentasilzeolitu. Molový poměr SiO_2/Al_2O_3 v zeolithu činí kolem 20 až 55 : 1. Výhodně se použije zeolith vyrobený synteticky. Zeolith se například vyrobí podle DE - OS 3 919 098. V DE - OS 4 022 140 jsou popsány vlastnosti takto vyrobených zeolithů.

Po syntéze se musí odstranit iontovou výměnou co možná úplně existující ionty sodíku na zbytkový obsah menší než 0,02 % hmot.

Zeolith se modifikuje takto:

Alkalický nebo amoniakový zeolith se suspenzuje jako prášek v roztoku dusičnanu hlinitého. Poměr hmotnostních podílů tekutiny a pevné látky činí cca 4 až 6 : 1. Obsah iontů aluminia v roztoku je stanoven, aby po přidavku roztoku amoniaku až na hodnotu pH 7 až 8 k 1 až 5 % v hmotnostních podílech zeolithu, vztaženo na zeolith, byl vytvořen jako pseudobomit, takže jsou krystaly zeolithu obaleny hydroxidovou vrstvou oxidu hlinitého. K tomu se suspenze za míchání ohřeje na 50 až 70 °C a přidá se roztok amoniaku, přičemž se vydělí pseudobomit. Za míchání se nechá cca hodinu srážením stárnout, potom se filtruje a promývá se vodou. Jestliže je obsah sodíku v zeolithu ještě vysoký, musí se tak dlouho promývat roztokem amonné soli až se dosáhne požadovaná hodnota. Přitom se nahradí ionty sodíku ionty amonia. Příznivý pro katalyzátor je obsah Na_2O od méně než 0,01 % v hmotnostním podílu, vztaženo na zeolith rozžhavený na 800 °C. Sulfatací se musí co možná úplně promýt.

Zeolithový filtrační koláč se smísí s práškem pseudobomitu a tlakem se extruduje. Poloměr činí výhodně 1 až 3 mm. Nejlepší příčný profil není potřebný. Dále se suší při teplotě 80 až 120 °C a žihá se při teplotě 400 až 700 °C, výhodně při 500 až 600 °C. Přitom přechází amonná podoba zeolithu při uvolňování amoniaku na dekationovou podobu.

Získaný provazec se po žihání napouští převážně roztokem hexachlorplatičité kyseliny. Po asi jedné hodině se úplně z oxidu hlinitého katalyzátoru absorbuje $(\text{PtCl}_6)^{-2}$ - iont. Ionťová výměna přitom v zeolithu nenastává, zde se anionty odpuzují od negativní mřížky zeolithu.

Katalyzátor se vyrobí v závislosti na aktuální přítomné

aktivitě bazických dusíkových vazeb, přičemž se řídí jejich aktivitou a selektivitou a tím se dosahuje dlouhá doba běhu. Tato metoda řízení je popsána v NDR - PS 240 817 a může se zde použít analogicky případně podle odpovídající modifikace na výšce hladiny amoniaku v plynném vodíku. Tím se může docílit blokováním postupem času nepotřebných azidních center... ~~velmi vysoká počáteční aktivita katalyzátoru dosahovaná podle druhu výroby s ohledem na výslednou úroveň.~~ Obsazením disproporcí na silně azidních centrech a štěpením xylenů se dále potlačí neočekávané vedlejší reakce, takže přeměna se může nastavit optimálně. Během výroby se úbytek aktivity kontinuálně kompenzuje snížením hladiny vazeb dusíku ve vodíkovém plynu. Tím se může vyjít z vyšší základní aktivity katalyzátoru, aniž se musí počítat se ztrátou selektivity. Tímto způsobem se potlačí karbonizace a v souvislosti s tím rychle nastávající desaktivace a doba činnosti katalyzátoru se podstatně prodlužuje.

Proces se provádí tak, že se katalyzátor podle vynálezu ohřeje v proudu vodíku na teplotu od 400 až 600 °C, nasycený bazickou vazbou dusíku, výhodně amoniakem, až k průniku, a při reakční teplotě od asi 400 až 440 °C, zatížení od 1 až 10 v/vh, výhodně 3 až 8 v/vh, poměru plyn ku C₈ - aromatická frakce od 150 až 2 000 : 1 ml/l a tlaku vodíku od 0,3 až 1,5 MPa se přivede surovina. Výhodně se pracuje při nepatrném poměru plyn ku C₈ - aromatická frakce. K nastavení aktivity se může také přimístit k uhlovodíkovým látkám organická vazba dusíku, jako například anilin nebo ethylendiamin. Obsah vazby dusíku v surovině činí až asi 200 ppm nebo více, vypočítáno podle dusíku, nebo se nastaví určená hladina amoniaku, například 150 ppm, v plynném vodíku.

Oproti katalyzátoru podle stavu techniky má katalyzátor podle vynálezu podstatně vyšší aktivitu při izomeraci xylenem. Při technické obsluze se nechá vyrobit při zatížení přes 6 v/vh, přičemž se dosahuje aproximované hodnoty xylenů zřejmě přes 90 %. Přeměna ethylbenzenu nastává při této obslu-

ze rovněž ještě ve vyšším stupni. Aproximovaná hodnota pro ethylbenzen činí přitom alespoň ještě 70 %. Při nepatrném zatížení se docílí aproximované hodnoty ethylbenzenu od více než 100 %, poněvadž se rozštěpí na benzen a ethen a tím se odstraní z C_8 - aromatické frakce. Přesto při této vysoké hloubce přeměny nastává jen málo vedlejších reakcí, takže výtěžek xylenu je sotva nižší než je v surovině, případně vztaženo na surovinu.

Na základě vysoké selektivity reakce při výrobě sedimentuje jen trochu nízkovodíkových uhlovodíkových sloučenin. Proto má katalyzátor velmi dlouhou dobu použití.

Další významnou výhodou katalyzátoru podle vynálezu je nízký obsah platiny. Obsah platiny činí asi desetinu nyní obvyklého množství platiny, které se používá v katalyzátorech podle stavu techniky. Tím se zřetelně snižuje při postupu izomerace cena katalyzátoru.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Jako výchozí materiál se používají dva zeolity s MFI strukturou, oba syntetické.

První zeolith je komerční výrobek firmy Vereinigten Aluminiumwerke Bonn s označením AlSi - Penta SN - 27 těchto vlastností:

molový poměr $SiO_2 : Al_2O_3$ je 27 : 1,
obsah Na_2O činí 2,5 hmot. %, velikost částic je 5 až 50 μm .

Druhý zeolith je komerční výrobek VEB Chemiekombinat Bitterfeld s označením Zeosorb HS - 30 těchto vlastností:
molový poměr $SiO_2 : Al_2O_3$ je 30 : 1, obsah Na_2O činí 3,5 hmot. %, velikost částic je 15 až 30 μm .

Oba zeolity se zpracovávají v roztoku dusičnanu-amonného, čímž nastane výměna sodíkových a amonných iontů.

Postup zpracování:

Zeolith jako prášek se naplaví vodným 5 % roztokem dusičnanu amonného a při míchání se ohřívá na 70 °C, roztokem amoniaku se přivede na hodnotu pH 8,5 a potom se filtruje a promývá vodou zbavenou solí. Filtrační koláč se uloží k výrobě srovnávacího katalyzátoru.

Dále se oba zeolity modifikují podle předloženého vynálezu takto:

8 kg zeolithu se přidá do 1 000 litrové nádržky za míchání do roztoku ze 400 l vody a 4 l roztoku dusičnanu hlinitého. Suspenze se ohřeje na 70 °C, neutralizuje se roztokem amoniaku až na pH 8,0; 30 minut se promíchává při teplotě 70 °C a filtruje se přes kalolís. Potom se filtrační koláč myje na kalolise 80 l vody. Nakonec se vpraví přes kalolís s filtračním zeolithovým koláčem 5 % roztok dusičnanu amonného ohřátého na 50 °C, čímž se docílí úplná výměna sodíkových iontů a amonných iontů. Potom se k proprání protlačí kalolisem při teplotě 70 °C voda bez alkalií, až se v odtékající tekutině nevyskytnou žádné dusičnany.

Tímto postupem se dosáhne v zeolithu obsah Al_2O_3 5 hmot. %. Oxid hlinitý se nalézá převážně na krystalech zeolithu jako hydrátovaný oxid hlinitý v krystalické struktuře pseudobomitu, případně se zeolithové krystalky obalí pseudobomitem.

Další zeolithová modifikace s obsahem Al_2O_3 1,0; 2,0; 3,0 a 4,0 se vyrobí ze zeolithu HS - 30 právě popsaným postupem.

Tabulka 1: Modifikace zeolithových komponent

Zeolithová komponenta	typ zeolithu	Na ₂ O v hmot. %	dopadající Al ₂ O ₃ v hmot. %
1	HS - 30	0,01	0,0
2	SN - 27	0,008	0,0
3	HS - 30	0,007	5,0
4	SN - 27	0,09	5,0
5	HS - 30	0,01	4,0
6	HS - 30	0,008	3,0
7	HS - 30	0,007	2,0
8	HS - 30	0,009	1,0

Hmot. % jsou vztažena na zeolith žíhaný na 800 °C. Obsah Al₂O₃ se týká jen dopadající části, nikoliv hliníku v mřížce zeolithu.

Každých 500 g zeolithových komponentů uvedených v tabulce 1 pod č. 1 až 8 a 500 g usušeného rozemletého hydrátovaného oxidu hlinitého typu pseudobomitu, každé vztaženo na zůstatek rozžhavený na 800 °C, se intenzivně míchá po dobu 5 až 10 minut. Hydrátovaný oxid hlinitý se rozele v trubkovém vibračním mlýnu s jemností mletí menší než 1 % v hmotnostních podílech zbytku prosévání 63 μm. Potom se 1 ml 50 % kyseliny dusičné zředí na 100 ml, rovněž se přidá 5 % roztok plastifikátoru, který je tvořen celulozou, za intenzivního míchání se 5 minut peptizuje, přidá se 400 ml kondenzátu a konečně se dalším intenzivním mícháním s 2 ml roztoku amoniaku nastaví konsistence k tvarování.

extruduje protlačovacím lisem

Tato směs se s průměrem otvoru trysky na malé částice 1,5 mm, při teplotě 120 °C se dvě hodiny suší a při teplotě 600 °C se pět hodin kalcinuje.

Dále se extruduje podle stejného nahoře uvedeného postupu 200 g zeolithové komponenty, která je v tabulce 1 pod č. 4 a termicky se zpracuje. Další přírůstek 700 g této zeolithové komponenty a 300 g pseudobomitové komponenty se vyformuje podle shodného postupu a termicky zpracuje. Tím se obdrží složení shrnuté v tabulce 2.

Tabulka 2: Výroba ze zeolithových komponent modifikovaných pseudobomitem jako pojivem.

výrobek	číslo zeolithové komponenty z tabulky 1 a jeho hmot. %	pseudobomit hmot. %
1	1/50	50
2	2/50	50
3	3/50	50
4	4/50	50
5	5/50	50
6	6/50	50
7	7/50	50
8	8/50	50
9	4/20	80
10	4/70	30

Výrobek se napustí roztokem kyseliny hexachloroplatické, obsahující doplňkově HCl. 400 g výrobku se napustí v 1 litru roztoku kyseliny hexachloroplatické, která obsahuje 0,16 g platiny a doplňkově 0,60 g HCl. Katalyzátor se vyrobí s 0,04 hmot. % platiny. Roztok se v oběhu hodinu čerpá vrstvou. Potom byla v roztoku absorbována platina. Po napuštění se výrobek jednu hodinu při 120 °C suší a pět hodin při 550 °C se žihá. Dále se katalyzátory vyrobí se změněnou koncentrací platiny a chloru stejným způsobem změnou množství platiny a kyseliny chlorovodíkové v roztoku. Složení vyrobeného katalyzátoru ukazuje následující tabulka 3.

Tabulka 3: Výroba katalyzátoru impregnací kyselinou hexachloroplatickou a kyselinou chlorovodíkovou, sušením a kalcinací

Katalyzátor	Číslo komponenty podle tabulky 2	platina hmot. %	chlor hmot. %
1	1	0,04	0,16
2	2	0,04	0,16
3	3	0,04	0,16

4	4	0,04	0,16
5	5	0,04	0,16
6	6	0,04	0,16
7	7	0,04	0,16
8	8	0,04	0,16
9	9	0,04	0,16
10	10	0,04	0,16
11	4	0,01	0,04
12	4	0,08	0,32
13	4	0,15	0,60
14	4	0,30	1,20
15	1	0,08	0,32

Katalyzátory 1, 2, 13, 14 a 15 nejsou podle vynálezu, zbývající jsou podle vynálezu. Všechny se mezi sebou porovnávají malým technickým testem ve vztahu na jejich aktivitu a selektivitu.

Nerozmělněné katalyzátory o obsahu 100 ml se vloží do elektricky ohřívané roury reaktoru vystavěné s vnitřním průměrem asi 21 mm. Katalyzátor se ohřeje při průchodu 500 l vodíku za hodinu za normálního tlaku rychlostí 20 K za hodinu na teplotu 500 °C a hodinu se při této teplotě ponechá. Nakonec se nastaví pracovní teplota, která zpočátku činí 360 °C, a tlak vodíku na 1,25 MPa. Za těchto podmínek se vstříkne 300 ml/h technických C₈ s aromatickou frakcí. Složení kolísá v relativně těsných hranicích. Příklad složení je uveden v tabulce 4. K technickému C₈ s aromatickými frakcemi se přidá 150 ppm anilinu bazické sloučeniny dusíku, vypočítáno jako dusík. Izomerisat shrnuje bilanci pět hodin trvajícího pokusu a analyzuje se plynovou chromatografií.

Tabulka 4: Surovina C₈ s aromatickými frakcemi.

Oba údaje analýzy ukazují kolísání koncentrace vložené suroviny.

Chromatografická analýza
surovin

	1	2
celkově nearomatické	0,24	0,43
benzen	0,39	0,00
toluen	1,08	1,26
ethylbenzen	23,44	25,88
p - xylen	9,59	7,61
m - xylen	48,43	49,34
o - xylen	16,69	15,38
p - MEB	0,14	0,00
m - MEB	0,0	0,10
o - MEB	0,0	0,00
1.2.4 - TMB	0,0	0,00
1.2.3 - TMB	0,0	0,00
C ₁₀ - aromaty	0,0	0,00
celkem xylen	74,71	72,33
celkem C ₈ - aromaty	98,15	98,21

MEB značí methylethylbenzen

TMB značí trimethylbenzen.

Cíl katalytické přeměny spočívá:

- v dalekosáhlém snížení ethylbenzenu v C₈ aromatická směs, aniž se vytvoří C₈ - aromatické
- nastaví se termodynamická rovnováha na přibližně 100 % resp. 95 % a
- xylen se udržuje v produktu přeměny, to je není dovolena jeho přeměna. Ztráta xylenů vztaženo na jeho výchozí obsah činí 0 %.

V závislosti na aktivitě katalyzátoru se stupňuje teplota nastavená podle velikosti cíle.

Výpočtová základna

$$A_{EB} = \frac{E_{EB} - E_{EI}}{E_{EB} - G_{EB}} \cdot 100$$

A_{EB} - ethylbenzen v %,

E_{EB} - koncentrace ethylbenzenu v surovině, vztaženo na C_8
- aromatické v hmot. %

E_{EI} - koncentrace ethylbenzenu v izomerizátu vztaženo na
 C_8 - aromatické v hmot. %

G_{EB} - rovnovážná koncentrace ethylbenzenu

$$(Ap - x) = \frac{x_I - x_E}{G_x - x_E} \cdot 100 \%$$

$(Ap - x)$ - xylen v hmot. %

x_E - koncentrace p - xyleny v surovině, vztaženo na
xylen v hmot. %

x_I - koncentrace p - xyleny v izomerizátu, vztaženo
na xylen, v hmot. %.

G_x - rovnovážná koncentrace p - xyleny

Ztráta xyleny: rozdíl mezi xylenem v surovině a xylenem v
reakčním produktu ve hmotnostních podílech.

Výsledek je shrnutý v tabulce 5

Tabulka 5: Výsledky katalytických testů

Reakční podmínky:

obsah dusíku v surovině 150 ppm
(jako anilin)

GPV 500 : 1 Nl/l

znečištění 3 v/vh

teplota 430 °C

tlak vodíku 1,2 MPa

katalyzátor č.	A_{EB} (%)	$Ap - x$ (%)	XV (%)
1	62,0	89,0	1,0
2	67,1	88,8	1,5
3	90,1	96,5	- 0,9
4	92,8	97,7	- 1,1
5	88,5	96,0	- 1,5
6	86,5	95,6	- 0,8
7	82,0	95,2	- 0,6
8	78,0	95,0	0,0
9	75,2	95,6	- 1,0

10	92,5	97,0	- 0,5
11	91,5	96,0	- 1,1
12	85,2	99,5	- 0,07
13	105,0	92,0	2,5
14	121,0	90,0	6,2
15	76,0	91,0	3,2

A_{EB} (%) aproximovaný ethylbenzen

$A_p - x$ (%) aproximovaný p - xylen

XV (%) ztráta xylenu vztaženo na množství xylenu v surovině v % hmot. podílů

Katalyzátory 3 až 12 se může dosáhnout při příznivé technické manipulaci zásadně hodnoty ethylbenzenu přes 70 %, zatímco u katalyzátorů 1 a 2, které nejsou podle vynálezu, leží tato hodnota níže. Katalyzátory 13, 14 a 15 se sice dosahuje vysoká hodnota ethylbenzenu, ale zbytky xylenu jsou zřetelně vyšší než u katalyzátorů podle vynálezu. Hodnoty p - xylenu jsou u katalyzátorů podle vynálezu přes 95 %, zatímco katalyzátory, které nejsou podle vynálezu, nedovolují tak vysoké seřízení termodynamické rovnováhy. V tom spočívá přednost katalyzátorů podle vynálezu oproti stavu podle techniky.

Příklad 2

Katalyzátor podle stavu techniky se vyrobí, jak je dále uvedeno. U pentasilzeolithu zeosorb HS - 30 se povede 5 % roztokem dusičnanu amonného iontová výměna v podobě amoniaku (zbytek obsahu $Na_2O \leq 0,01$ % v hmotnostních podílech vztaženo na zeolith kalcinovaný při $800^\circ C$). Takto získaný zeolith se rozplaví roztokem dusičnanu železitého, za míchání se ohřeje na $90^\circ C$ a přidavkem roztoku amoniaku se upraví hodnota pH od 8,0. Konečně se zeolith modifikovaný hydroxidem železitým filtruje, promývá se vodou zbavenou soli, suší se a mele se, přičemž méně než 1 % podílu hmotnosti je menší nebo rovno 0,063 mm. Takto získaný modifikovaný zeolith se intenzivně

