

(19)



VALSTYBINIS PATENTŲ BIURAS

(10) **LT 3553 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **3553**

(51) Int.Cl.⁵: **C07C 5/32,
C07C 5/333**

(21) Paraiškos numeris: **IP1624**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 12 16**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 02 27**

(45) Patent paskelbimo data: **1995 12 27**

(31,32,33) Prioritetas: **MI93A001792, 1993 08 06, IT**

(72) Išradėjas:

**Rodolfo Iezzi, IT
Andrea Bartolini, IT
Franco Buonomo, IT**

(73) Patent savininkas:

SNAMPROGETTI S. p. A., Corso Venezia 16, Milan, IT

ENIRICERCHE S. p. A., Via F. Maritano 26 - San Donato Milanese, Milan, IT

(74) Patentinis patikėtinis:

**Marius Jakulis-Jason, 3, A.A.A.Baltic Service Company, Rūdninkų g. 18/2-12, 2001
Vilnius, LT**

(54) Pavadinimas:

Lengvųjų olefinų gavimo iš atitinkamų parafinų būdas

(57) Referatas:

Lengvųjų olefinų gavimo iš atitinkamų - parafinų būdas, besiskiriantis tuo, kad minėti parafinai reaguoja reaktoriuje, dirbančiame nuo 450 iki 800°C temperatūroje, absoliučiam slegyje nuo 0,1 iki 3 atm., esant angliavandenilių tūrio srauto per katalizatorių greičiui nuo 100 iki 10000 h⁻¹ (normalūs litrai dujų per valandą litrai katalizatoriaus), su katalitine sistema, sudaryta iš galio, platinos, gal būt vieno ar daugiau šarminio ar žemės šarminio metalo, ir substrato, sudaryto iš silicio dioksidu modifikuoto aluminio oksido delta arba teta fazėje arba mišrioje delta + teta arba teta + alfa arba delta + teta + alfa fazėje, ir šiame katalizatoriuje galio, išreikšto kaip Ga₂O₃, kiekis yra nuo 0,1 iki 33,6 svorio %, platinos kiekis yra nuo 1 iki 99 mg/kg, šarminių arba žemės šarminių metalų, išreikštų kaip oksidai,

LT 3553 B

kiekis yra nuo 0 iki 5 svorio %, silicio dioksido kiekis yra nuo 0,08 iki 3 svorio %, likusi dalis iki 100 % yra aliuminio oksidas, o ši katalitinė sistema regeneruojama regeneracijos įrenginyje, nuodeginant ant jos paviršiaus nusėdusį koksą, be po to sekančios jos redukcijos.

Šis išradimas siejamas su lengvųjų olefinų gamybos būdu, dehidrogeninant atitinkamus parafinus, ypač C_2-C_5 parafinus (parafinus, turinčius nuo 2 iki 5 anglies atomų). Olefinai yra svarbūs tarpiniai produktai, gaminant daugelį plačiai naudojamų cheminių medžiagų, tokių kaip polipropilenas, antidetonatorių priedai (MTBE), didelio oktaninio skaičiaus benzinais, alkilinti dariniai ir daugelis kitų.

10 Nepaisant to, kad didėja šių gaminių poreikis, jų gamybos plėtojimą labai riboja olefinų, tarkim MTBE gamybai naudojamo izobuteno, trūkumas.

15 Todėl be tradicinių gamybos šaltinių (FCC ir krekingo) reikėjo rasti naujų netradicinių šaltinių. Vienas iš jų, įgyjantis vis daugiau reikšmės, yra lengvųjų parafinų dehidrogeninimas. Nors šis būdas stochiometriškai gana paprastas, jį naudojant iškyla tiek termodinaminių, tiek kinetinių problemų.

20 Dehidrogeninimo reakcija yra endoterminė, ir ją kontroliuoja termodinaminė pusiausvyra. Pavyzdžiui, kad C_2-C_4 parafinų dehidrogeninimas būtų ekonomiškai pateisinamas, reikia didesnės, negu $500^{\circ}C$ temperatūros. Be to, 25 kad būtų patenkinti endoterminiai reakcijos poreikiai, sistemai reikia tiekti šilumą.

Nepaisant aukštos temperatūros, dehidrogeninimo greitis gana mažas, todėl reakcija turi vykti, dalyvaujant tinkamam katalizatoriui.

30 Katalizatorius turi būti labai stabilus ir selektyvus pasirinkto olefino atžvilgiu. Be to jis turi minimizuoti pašalines polimerizacijos reakcijas, krekingą, 35 koksavimą bei aromatinių junginių susidarymą, ir duoti pramonei priimtina konversijos išeigą.

Neišvengiamas kokso susidarymas ant katalizatoriaus nuolat mažina jo katalitinį aktyvumą, todėl būtina periodinė katalizatoriaus regeneracija.

- 5 Taigi katalizatorius turi būti labai stabilus tiek reakcijos, tiek regeneracijos sąlygose.

Būta daug bandymų surasti katalitinę kompoziciją, tenkinančią tokio tipo reakcijos sąlygas.

- 10 Literatūroje aprašyta daug šio tipo katalitinių kompozicijų, tiek tauriųjų metalų arba jų kombinacijų su kitomis cheminėmis medžiagomis pagrindu (US-3531543; US-4786625; US-4886928; EP-351067), tiek metalų oksidų su promotorių priedais pagrindu. Pastarieji dažniausiai yra Cr_2O_3 ant substrato (US-2945823; US-2956030; US-2991255; GB-2162082).

- 20 Tačiau ir šios katalitinės kompozicijos turi trūkumų. Kompozicijas tauriųjų metalų pagrindu regeneracijos metu reikia specialiai apdoroti (US-4438288), kad būtų išsaugotas metalų dehidrogeninimo aktyvumas, pavyzdžiui papildomai apdoroti chlorintomis medžiagomis, o po to redukuoti. Katalizatoriuose chromo oksido pagrindu oksido koncentracija turi būti didelė, o tada iškyla aplinkos apsaugos problemų, kurias galima išspręsti tik komplikuojant gavimo procesą. Be to katalizatorių chromo pagrindu aktyvumas labai greitai mažėja, jei jie nėra tinkamai stabilizuoti. Pastaraisiais metais buvo
- 30 paskelbta daug patentų, pagal kuriuos galis (arba galio junginiai) naudojamas parafinų dehidrogeninimui (US-4056576) arba parafinų aromatizavimui (AU-509825; AU-565365; US-4704494), iš kurių su mažu konversijos efektyvumu ir mažu olefinų selektyvumu gaunami nesotūs
- 35 junginiai.

Paskelbtas patentas ir apie parafinų dehidrogeninimą (US-4914075), naudojant katalizatorius tauriųjų metalų ir galio pagrindu. Nors patente nepateikiama detalios informacijos apie proceso efektyvumą, jame aprašomas

5 tipiškąs katalizatoriaus platinos pagrindu regeneracijos metodas, t.y. nusėdusio kokso nudeginimo, metalų perskirstymui naudojami halogeninti junginiai, o po to seka kompozicijos redukcija.

10 Mes tiesiog nuostabiai atradome, kad naudojant specialią katalitinę sistemą iš galio arba galio junginių, mažo, griežtam diapozone apibrėžto platinos kiekio ir, galbūt, šarminių ar žemės šarminių metalų ant silicio dioksidu modifikuoto aliuminio oksido, regeneracijos

15 stadiją, palyginus su katalizatoriais platinos pagrindu, galima supaprastinti, eliminuoti platinos redispersiją bei kompozicijos redukciją, ir gauti katalizatorių, kurio efektyvumas yra palyginamas su minėtomis katalitinėmis sistemomis platinos pagrindu ir gerokai geresnis, negu anksčiau minėtuose patentuose (US-4056576, AU-509825, AU-2565365, US-4704494) aprašytų katalizatorių.

20

Pagal šiame išradime teikiama lengvų parafinų gavimo iš atitinkamų parafinų būdą, minėti parafinai reaguoja reaktoriuje, nuo 450 iki 800°C temperatūroje, absoliučiam slėgyje nuo 0,1 iki 3 atm., esant angliavandenilių srauto per katalizatorių greičiui nuo 100 iki 10000 h⁻¹ (normalūs litrai angliavandenilio/valandą

25 litrai katalizatoriaus), su katalitine sistema, sudaryta iš galio, platinos, galbūt vieno ar daugiau šarminio ar žemės šarminio metalo ant pagrindo, sudaryto iš silicio dioksidu modifikuoto aliuminio oksido delta arba teta fazėje arba mišrioje delta+teta arba

30 teta+alfa arba delta+teta+alfa fazėje, ir šiame katalizatoriuje galio, išreikšto kaip Ga₂O₃, kiekis yra nuo 0,1 iki 33,6 svorio %, geriausiai nuo 0,5 iki 2,5%,

35

platinos kiekis yra nuo 1 iki 99 mg/kg, geriausiai nuo 5 iki 50 mg/kg, šarminių arba žemės šarminių metalų, išreikštų kaip oksidai, kiekis yra nuo 0 iki 5 svorio %, geriausiai nuo 0,1 iki 1%, silicio dioksido kiekis yra nuo 0,08 iki 3 svorio %, likusi dalis iki 100% yra aliuminio oksidas, o ši katalitinė sistema regeneruojama regeneracijos įrenginyje, nudeginant ant jos paviršiaus nusėdusį koksą aukštesnėje, negu 400°C temperatūroje.

10

Regeneracija atliekama ore ir/arba deguonyje, jei reikia, deginant tinkamą kurą, kad padidėtų katalitinės sistemos temperatūra.

15

Po tokios regeneracijos nereikia atlikti nei katalizatoriaus redukcijos, nei dispersijos, ko paprastai reikia katalitinėms sistemoms platinos pagrindu. Dar daugiau, priešingai, negu įprasta katalizės praktikoje, mes nustatėme, kad redukcija turi neigiamos įtakos.

20

Kadangi nereikia redukcijos, galima gerokai supaprastinti įrangą ir sumažinti eksploatacijos kainą.

25

Kad susilpnėtų kompozicijos rūgštinės savybės ir sumažėtų šalutinių reakcijų, tarkim krekingo, koksavimo, aromatizavimo bei skeletinės izomerizacijos įtaka, partartina naudoti šarminį ar žemės šarminį metalą, geriausiai kalį. Pageidautina, kad katalizatoriaus pagrindo paviršiaus plotas, nustatytas BET metodu, būtų mažesnis, negu 150 m²/g.

30

Minėtos katalitinės sistemos gavimo būdas faktiškai susideda iš galio junginio dispergavimo ant aliuminio oksido (delta arba teta fazėje arba mišrioje delta+teta arba teta+alfa arba delta+teta+alfa fazėje) ir silicio oksido substrato.

35

Toliau išvardinama keletas galio ir platinos dispergavimo ant pagrindo būdų, tačiau išradimas jais neapsiriboja.

- 5 Dispergavimo būdas gali būti minėto pagrindo impregnavimas galio ar platinos turinčiais tirpalais su po to sekančiu džiovinimu arba kalcinavimu, arba joninė absorbcija su po to sekančiais skysčio atskyrimu, džiovinimu ir kieto kūno aktyvacija, arba lakių galio ar
10 platinos formų adsorbcija ant paviršiaus su galimu kieto kūno kalcinavimu.

Iš čia minėtų būdų pirmenybė teikiama skysto impregnavimo būdai arba pagrindo pamerkimui į aktyvių medžiagų turintį tirpalą.
15

Jei naudojamas šarminis ar žemės šarminis metalas, jį galima įvesti, tarkim, tokiais būdais:

- 20 - koimpregnuojant į pagrindą,
- pridėjus šarminio metalo į pagrindą prieš galio ir platinos dispersiją,
- veikiant galio ir platinos turintį kietą kūną šarminiu metalu jonų mainų, impregnavimo ar kitokiu me-
25 todū.

Kaip jau buvo minėta, išradime teikiama procesą geriausiai atlikti verdančio sluoksnio sistemoje, kuri faktiškai susideda iš reaktoriaus, kuriame vyksta dehidrogeninimo reakcija, ir regeneravimo bloko, kuriame
30 katalizatorius regeneruojamas, nudeginant reakcijos metu ant jo paviršiaus nusėdusį koksa.

Katalizatorius nuolat cirkuliuoja reaktoriaus-regeneracijos bloko sistemoje tarp reaktoriaus ir regeneracijos bloko, todėl procesas gali vykti nepertrau-
35

kiamai, o reakcijai reikalingą šilumą tiekia regeneruojamas katalizatorius, kuris patenka į reaktorių, turėdamas aukštesnę temperatūrą, negu vidutinė reakcijos temperatūra.

5

Reaktoriuje katalizatorių verdančio sluoksnio būklėje palaiko reaguojančios dujos, kurios paduodamos į katalizatoriaus sluoksnį iš apačios per tinkamą paskirstymo sistemą.

10

Dujos po reakcijos išeina iš reduktoriaus per viršų, prieš tai perėję per cikloną ar kitą sistemą, kurioje atskiriamos dulkės. Po to jos gali būti paduodamos į šilumokaitį, kad pašildytų į reaktorių paduodamas dujas, o tada patenka į separavimo bloką, kuriame atskiriamas susidaręs olefinas. Atskiri šalutiniai produktai, tarp kitko, gali būti naudojami kaip reaktoriaus kuras.

15

20 Jei eterifikavimo įranga yra po dehidrogeninimo bloko, separacijos sekcijoje tik atskiriami pašaliniai produktai.

25

Katalizatorius, būdamas reaktoriuje verdančio sluoksnio būklėje, juda priešinga dujinei fazei kryptimi. Jis patenka į verdantį sluoksnį iš viršaus per paskirstytuvą, kuris jį paskirsto tolygiai per visą sluoksnį, ir pašalinamas iš reaktoriaus per apačią, gravitacijos dėka nusileisdamas į desorbcijos sritį, kuri irgi yra reaktoriaus dalis, o jos skersmuo yra toks pat, kaip reakcijos srities, arba truputį mažesnis, ir čia tarp dalelių esančios dujos yra pakeičiamos, o dalelėse esančios dujos resorbuojamos, taip kad pakeistos arba resorbuotos dujos vėl patenka į reaktorių, kad nebūtų reaguojančių medžiagų arba produktų nuostolių.

30

35

Tada katalizatorius, tebebūdamas verdančio sluoksnio būklėje, pneumatiniu būdu paduodamas į regeneratorių.

5 Tinkamiausios verdančio sluoksnio reaktoriaus darbo sąlygos yra tokios:

- 10 - reguliuojant regeneruoto katalizatoriaus srautą, temperatūra palaikoma tarp 450 ir 650°C, priklausomai nuo apdirbamo parafino ar parafinų mišinio sudėties;
- slėgis lygus atmosferos slėgiui arba truputį didesnis;
- 15 - tūrio greitis nuo 100 iki 1000 h⁻¹ (normalūs litrai dujų per valandą litrai katalizatoriaus), geriausiai nuo 150 iki 200 h⁻¹;
- 20 - katalizatoriaus buvimo verdančio sluoksnio zonoje trukmė nuo 5 iki 30 min., geriausiai nuo 10 iki 15 min., buvimo desorbcijos zonoje trukmė nuo 0,2 iki 10 min.

25 Katalizatoriaus viduje įvairiuose aukščiuose galima įstatyti horizontalius tinklelius, kurių laisvas plotas sudaro nuo 10 iki 90%, geriausiai nuo 20 iki 40%, o atstumas tarp jų nuo 20 iki 200 mm. Šių tinklelių įstatymo tikslas - neleisti pakartotinai susimaišyti kietai medžiagai su dujomis, nes dujų judėjimas reaktoriaus viduje turi būti panašus į stūmoklio judėjimą. Tai padidina parafino konversijos efektyvumą bei selektyvumą norimo parafino atžvilgiu.

35 Selektvumą galima dar padidinti, nustačius tinkamą ašini temperatūros profilį išilgai verdančio sluoksnio, taip kad didžiausia temperatūra būtų viršutinėje dalyje, į kurią patenka regeneruotas katalizatorius, o mažiausia temperatūra - sluoksnio apačioje. Tinkamiausias

temperatūros skirtumas išilgai verdančio sluoksnio yra nuo 15 iki 65°C.

5 Ašinių temperatūros profilių irgi galima optimizuoti, paskirsčius regeneruotą katalizatorių įvairiuose verdančio sluoksnio aukščiuose.

10 Pneumatinio konvejerio sistema tarp reaktoriaus ir regeneracijos bloko sudaryta iš konvejerio linijos su bent viena zona, kurioje katalizatorius juda žemyn, geriausiai, paduodant tinkamą dujų kiekį tinkamame aukštyje, sulaikomas tarpinėje būklėje tarp minimalios virimo būklės ir minimalaus burbulų susidarymo, ir zonos, kurioje katalizatorius, paduodamas kartu su dujomis
15 prie pagrindo, juda aukštyn, kol pasiekia regeneracijos bloko katalizatoriaus sluoksnio viršų. Taip gerokai sumažinamas emulsijos tankis.

20 Regeneracijos bloko dydis yra panašiai toks pat, kaip reaktoriaus dydis.

Iš reaktoriaus ant katalizatoriaus sluoksnio paviršiaus patenkanti katalizatorių paskirsto tinkama paskirstymo sistema. Regeneracija vyksta pačiame sluoksnyje, nu-
25 deginant ant katalizatoriaus paviršiaus nusėdusį koksą. Katalizatorius kaitinamas, deginant metaną arba kitas degias dujas, maišomas su oru, deguonimi ar kitomis degimą palaikančiomis dujomis. Regeneracijos temperatūra aukštesnė, negu vidutinė temperatūra reaktoriuje.
30

Prieš paduodant į rektorių, iš katalizatoriaus desorbuojami degimo produktai.

35 Regeneracijos bloke dujos ir kietos medžiagos irgi juda priešpriešais. Oras paduodamas į katalizatoriaus sluoksnio apačią, o degios dujos paduodamos kata-

lizatoriaus sluoksnio viduryje tinkamame aukštyje. Iš regeneracijos bloko išeinančios dujos, sudarytos iš azoto ir degimo produktų, pereina per ciklonus ar kitokius dujose esančių dulkių atskyrimo įrenginius, pastatytus ant aparato viršaus, o po to, išėję iš regeneracijos bloko, paduodamos į šilumokaitį degimo orui pašildyti.

Prieš išmetant į atmosferą, dujos pereina per filtrus ar kitokius valymo įrenginius, kuriuose dulkių koncentracija sumažinama iki keletos dešimtųjų miligramo normaliam m^3 dujų.

Kadangi katalitinis degimas vyksta temperatūroje, mažesnėje negu $700^{\circ}C$, anglies monoksido ir azoto oksido koncentracija išmetamose dujose yra tokia maža, kad nereikia papildomo valymo.

Geriausia, kad regeneracijos blokas dirbtų atmosferos ar truputį didesniame, negu atmosferos slėgyje, esant tūrio greičiui nuo 100 iki 1000 l h^{-1} ir kietų medžiagų buvimo trukmei nuo 5 iki 60 min., patogiausiai nuo 20 iki 40 min.

Regeneruotas katalizatorius paduodamas į reaktorių tokiu pat būdu, kaip naudotas katalizatorius paduodamas į regeneracijos bloką. Tokiu būdu sukonstruotoje reaktoriaus-regeneracijos bloko sistemoje per visą įrangos techninio tarnavimo laiką galima palaikyti pastovius eksploatacijos parametrus ir efektyvumą.

Periodiškai, nepertraukiant įrangos darbo, dalis katalizatoriaus pašalinama iš sistemos ir pakeičiama nauja katalizatoriaus porcija.

Verdančio sluoksnio reaktoriaus-regeneracijos bloko sistemos privalumus galima trumpai apibūdinti taip:

- optimalus temperatūros profilis reaktoriuje padidina olefino išeigą iki maksimumo;
- 5 - regeneruotas katalizatorius tiesiogiai perduoda šilumą į reaktorių. Nėra šilumos perdavimo paviršių, o intensyvus verdančio sluoksnio maišymas neleidžia susidaryti aukštos temperatūros taškams, kurie gali sumažinti selektyvumą;
- 10 - verdančio sluoksnio procesui nereikia vandenilio reciklingo, kuris kenksmingas termodinamikos požiūriu, tačiau būtinas kitokios konstrukcijos aparatuose, kad būtų galima kontroliuoti temperatūrą;
- 15 - visi procesai vyksta nepertraukiamai, per visą eksploatacijos laiką nereikia keisti proceso parametrų;
- faktinio ir projektinio našumo požiūriu, įrangą galima eksploatuoti labai lanksčiai;
- 20 - reakcija ir regeneracija vyksta fiziškai skirtingose zonose, todėl angliavandenilio srautas negali susimaišyti su deguonies turinčių dujų srautu;
- 25 - procesas vyksta atmosferos ar truputį aukštesniame, kaip atmosferos slėgyje, todėl oras iš išorės negali įsiskverbti į reakcijos zoną;
- nereikia jokio specialaus išmetamų dujų valymo nuo teršalų.
- 30

Čia aprašytos reaktoriaus-regeneracijos bloko schemos pritaikymo galimybė parodyta 1 pav.

- 35 Paduodamas angliavandenilis 1 patenka į reaktorių 2 per tinkamą paskirstytuvą (paveiksle neparodytas), reakcijos produktai (dujos) perleidžiami per ciklonus 3 ir

išeina iš reaktoriaus per liniją 4. Regeneruotas katalizatorius pasiekia katalizatoriaus sluoksnio viršų 5 ir, išėjęs iš reaktoriaus, patenka į desorberį 6, kuriame susiduria su desorbuojančiomis dujomis 7. Po to katalizatorius patenka į konvejerio liniją 8, kuria jis paduodamas į regeneracijos bloką 10, ir atsiduria ant katalizatoriaus sluoksnio viršaus 9. Šiuo atveju dujų padavimą į konvejerio liniją vaizduoja viena linija 11. Vaizduojamoje konstrukcijoje konvejerio linija turi U formos susijungimą tarp nusileidimo ir pakilimo dalių. Katalizatorius leidžiasi išilgai regeneracijos bloko, patenka į desorberį 12, tada į konvejerio liniją 14, kuria paduodamas į reaktorių. Regeneracijai reikalingas oras paduodamas per 15, kuro dujos per 16, o desorbavimo dujos per 17. Dujos kiekvienu atveju patenka per paskirstytuvą (paveikle neparodytas).

Perėję per ciklonus 18, dujos išmetamos lauk per 19.

Toliau pateikiama keletas pavyzdžių, kurie šį išradimą paaiškina, bet jo neapriboja.

1 Pavyzdys

Iš Ludox aliuminio oksido hidrato ir silicio dioksido zolio džiovinimo purškimo būdu paruošia mikrosferoidinį pseudoboehmitą su silicio dioksido priedu (1,2%) (dalelių dydis 5-300 μm). Tada pseudoboehmito bandinį apdoroja termiškai. Apdorojimas susideda iš pradinio 1 valandos kalcinavimo 450°C temperatūroje ir tolimesnio kalcinavimo 8 valandas 1060°C temperatūroje garais prisotinto oro sraute. Gauto produkto santykinis paviršius yra 90 m^2/g , poringumas 0,4 cm^3/g , ir jis sudarytas iš delta, teta ir alfa tarpinių aliuminio oksidų.

150 g šio aliuminio oksido impregnuoja 60 cm³ vandenilio tirpalo, turinčio 6,92 g Ga(NO₃)₃·xH₂O (18,9% Ga) dejonizuotame vandenyje, pradinės drėgmės metodu.

5 Impregnuotą medžiagą laiko 24 val. aplinkos temperatūroje, o po to džiovinama 24 val. 120°C temperatūroje. Galų gale išdžiovintą produktą aktyvuoja 4 val. sauso oro srovėje 600°C temperatūroje.

10 Katalizatoriaus sudėtis, kurioje galis pateiktas kaip oksidas, yra tokia: Ga₂O₃ - 1,2%, SiO₂ - 1,6%, likusi dalis iki 100% - Al₂O₃.

15 Šio katalizatoriaus efektyvumas propano ir izobutano dehidrogeninimui anksčiau aprašytu būdu yra pateiktas 1 ir 2 lentelėse.

2 Pavyzdys

20 150 g mikrosferoidinio aliuminio oksido, gauto 1 pavyzdyje, impregnuoja anksčiau aprašytu būdu su vandeniniu tirpalu, turinčiu 6,90 g Ga(NO₃)₃·xH₂O (18,9% Ga), ir 1,32 g vandeninio H₂PtCl₆ tirpalo (0,25% Pt) dejonizuotame vandenyje. Impregnuotą medžiagą apdoroja tokiau pačiu būdu, kaip aprašyta praėjusiame pavyzdyje. Gauna katalizatorių, kuris sudarytas iš 1,2% Ga₂O₃, 0,002% Pt, 1,6% SiO₂, o likusi dalis iki 100% yra Al₂O₃.

30 Šio katalizatoriaus efektyvumas propano ir izobutano dehidrogeninimui anksčiau aprašytu būdu yra pateiktas 1 ir 2 lentelėse.

3 Pavyzdys

35 150 g mikrosferoidinio aliuminio oksido, gauto taip, kaip aprašyta 1 pavyzdyje, impregnuoja vandeniniu tirpalu, turinčiu 6,92 g Ga(NO₃)₃·xH₂O (18,9% Ga), ir 0,66 g

vandeninio H_2PtCl_6 tirpalo (0,25% Pt) dejonizuotame vandenyje. Impregnavimą ir tolimesnį apdorojimą atlieka tokiu pačiu būdu, kaip aprašyta 1 pavyzdyje. Gauna katalizatorių, kuris sudarytas iš 1,2% Ga_2O_3 , 0,001% Pt, 1,6% SiO_2 , o likusi dalis iki 100% yra Al_2O_3 .

Šio katalizatoriaus efektyvumas propano dehidrogeninimui pateiktas 1 lentelėje.

4 Pavyzdys

150 g mikrosferoidinio aliuminio oksido, gauto taip, kaip aprašyta 1 pavyzdyje, impregnuoja su vandeniniu tirpalu, turinčiu 6,91 g $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (18,9% Ga), ir 12 g vandeninio H_2PtCl_6 tirpalo (0,25% Pt) dejonizuotame vandenyje. Impregnavimą ir tolimesnį apdorojimą atlieka tokiu pačiu būdu, kaip aprašyta 1 pavyzdyje. Gauna katalizatorių, kuris sudarytas iš 1,2% Ga_2O_3 , 0,020% Pt, 1,6% SiO_2 , o likusi dalis iki 100% yra Al_2O_3 .

Šio katalizatoriaus efektyvumas propano dehidrogeninimui pateiktas 1 lentelėje.

5 Pavyzdys

150 g mikrosferoidinio aliuminio oksido, gauto taip, kaip aprašyta 1 pavyzdyje, impregnuoja su vandeniniu tirpalu, turinčiu 3,51 g $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (18,9% Ga), ir 1,32 g vandeninio H_2PtCl_6 tirpalo (0,25% Pt) dejonizuotame vandenyje. Impregnavimą ir tolimesnį apdorojimą atlieka tokiu pačiu būdu, kaip aprašyta 1 pavyzdyje. Gauna katalizatorių, kuris sudarytas iš 0,6% Ga_2O_3 , 0,002% Pt, 1,6% SiO_2 , o likusi dalis iki 100% yra Al_2O_3 .

Šio katalizatoriaus efektyvumas propano dehidrogeninimui pateiktas 1 lentelėje.

6 Pavyzdys

150 g mikrosferoidinio aliuminio oksido, gauto taip, kaip aprašyta 1 pavyzdyje, impregnuoja anksčiau aprašytu būdu su vandeniniu tirpalu, turinčiu 15 g koncentruotos HCl, 2 g $\text{SnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ir 1,21 g H_2PtCl_6 (0,25% Pt).

Impregnuotą medžiagą išdžiovina, kalcinuoja ore 2 val. 500°C temperatūroje, po to 2 val. redukuoja 600°C temperatūroje vandenilio ir azoto sraute.

Gautas katalizatorius turi tokia sudėtį:

0,2% Pt, 0,7% Sn, 1,6% SiO_2 , likusi dalis iki 100% Al_2O_3 .

Šio katalizatoriaus efektyvumas propano ir izobutano dehidrogeninimui pateiktas 1 ir 2 lentelėse.

7 Pavyzdys

150 g mikrosferoidinio aliuminio oksido, gauto taip, kaip aprašyta 1 pavyzdyje, impregnuoja vandeniniu tirpalu, turinčiu 3,50 g $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (18,9% Ga), ir 1,50 g vandeninio H_2PtCl_6 tirpalo (10% Pt) dejonizuotame vandenyje. Impregnavimą ir tolimesnį apdorojimą atlieka tokiu pačiu būdu, kaip aprašyta 1 pavyzdyje. Gauna katalizatorių, turintį tokia sudėtį: 0,6% Ga_2O_3 , 0,1% Pt, 1,6% SiO_2 , likusi dalis iki 100% Al_2O_3 .

Šio katalizatoriaus efektyvumas propano dehidrogeninimui pateiktas 1 lentelėje.

8 Pavyzdys

150 g mikrosferoidinio aliuminio oksido, gauto taip, kaip aprašyta 1 pavyzdyje, impregnuoja anksčiau apra-

5 šytu būdu su vandeniniu tirpalu, turinčiu 6,9 g $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (18,9% Ga), 0,59 g KNO_3 ir 1,32 g vandeninio H_2PtCl_6 tirpalo (0,25% Pt) dejonizuotame vandenyje. Impregnuotos medžiagos apdorojimą atlieka tokiu pačiu būdu, kaip aprašyta ankstesniame pavyzdyje. Gauna katalizatorių, turintį tokią sudėtį: 1,2% Ga_2O_3 , 0,002% Pt, 0,2% K_2O , 1,6% SiO_2 , o likusi dalis iki 100% yra Al_2O_3 .

10 Šio katalizatoriaus efektyvumas propano ir izobutano dehidrogeninimui pateiktas atitinkamai 1 ir 2 lentelėse.

Katalitiniai bandymai

15 1-8 pavyzdžiuose gautus produktus bando kvarco verdančio slauksnio reaktoriuje su akyto kvarco pertvara. Katalitinis ciklas, modeliuojantis pramoninio reaktoriaus veikimą, susideda iš reakcijos stadijos, kurios metu paduoda angliavandenilį (trukmė 15 min.), desorbcijos fazės, kurios metu paduoda azotą, nuvalantį adsorbuotus produktus nuo katalizatoriaus (trukmė 10 min.), ir regeneracijos fazės, kurios metu paduoda regeneruojančias dujas (deguonį, orą arba jų mišinį, dažniausiai 30 min.). Regeneracijos ir reakcijos fazes saugumo sumetimais atskiria vieną nuo kitos trumpais (5 min.) desorbcijos azotu periodais, nes reakcija ir regeneracija atliekama tame pačiame reaktoriuje.

30 Pramoninio dehidrogeninimo procesą verdančiame slauksnyje reikia atlikti taip, kad regeneracija vyktų aukštesnėje temperatūroje, negu reakcija. Bandymų metu regeneraciją atlieka 650°C temperatūroje, gi propano dehidrogeninimo reakciją atlieka 590°C temperatūroje, o izobutano dehidrogeninimo reakciją - 580°C temperatūroje.

Reaguojančių medžiagų tūrio greitis yra 400 NI/l katalizatoriaus per valandą.

5 Reaguojančių medžiagų padavimas į reaktorių matuojamas pagal svorį.

10 Reakcijos ir desorbcijos metu iš reaktoriaus išeinančios medžiagos pirmiausiai pereina per šaltą gaudyklę, kurioje sugaudomi sunkūs produktai svorio, anglies % ir vandenilio % analizei, o po to, nepriklausomai nuo specifinio angliavandenilio tipo, surenkami daugiasluoksniame bandinių paėmimo maiše. Maišo turinį išmatuoja teigiamo postūmio siurbliu ir analizuoja dujų chromatografijos metodu.

15 Galų gale, po 10 minučių desorbcijos azotu, paimamas katalizatoriaus bandinys, kuriame nustatomas susidariusio kokso kiekis. Gauti duomenys įvedami į personalinį kompiuterį, kuris apskaičiuoja medžiagų balansą bei konversiją ir selektyvumą įvairių medžiagų atžvilgiu.

25 Iš 1 lentelės duomenų galima aiškiai matyti sistemoje esančios platinos kiekio reikšmę. Jei platinos nėra (1 pavyzdys) arba jei platinos yra daugiau, negu 99 mg/kg (4,6 ir 7 pavyzdžiai), efektyvumas gerokai sumažėja.

30 2 pavyzdyje matosi ir neigiama redukcijos įtaka po regeneracijos fazės, priešingai, negu panašiam 6 pavyzdyje, kuriame redukcija turi teigiamos įtakos.

35 Pateikti pavyzdžiai rodo, kad pagrindinis katalitinis elementas yra galis, kuris gali būti metalas arba oksidas, o platina veikia tik kaip pirminės katalitinės medžiagos promotorius-aktyvatorius.

Galų gale, iš 8 pavyzdžio galima matyti, kad kalis gali padidinti selektyvumą norimo olefino atžvilgiu, ypač izobutano dehidrogeninimo atveju.

5 **1 lentelė. Propano dehidrogeninimas:**

katalizatorius po 150 val. darbo katalitiniame cikle, kaip aprašyta tekste

Pavyzdys	K ₂ O (sv. %)	Pt (sv. %)	Ga ₂ O ₃ (sv. %)	Konversija (%)	Selekty- vumas, (mol %)	Išeiga, (sv.)
1	-	-	1,2	21	79	16
2	-	0,002	1,2	39	85	32
				28*	84*	22*
3	-	0,001	1,2	39	86	32
4	-	0,020	1,2	30	85	24
5	-	0,002	0,6	31	88	26
6c	-	0,2	-	31*	86	25
				9	89	8
7	-	0,10	0,6	17	81	13
8	0,18	0,002	1,2	33	89	28

10

c - 0,7 svorio % alavo

* po redukcijos vandeniliu 650°C temperatūroje

2 lentelė. Izobutano dehidrogeninimas:

katalizatorius po 155 val. darbo katalitiniame cikle,
kaip aprašyta tekste

5

Pavyzdys	K ₂ O (sv. %)	Pt (sv. %)	Ga ₂ O ₃ (sv. %)	Konversija (%)	Selekty- vumas, (mol %) i-C ₄ H ₈	Išeiga, (sv.)
1	-	-	1,2	25	59	14
2	-	0,002	1,2	49	75	35
6c	-	0,2	-	40*	64*	25*
8	0,18	0,002	1,2	44	86	37

c - 0,7 svorio % alavo

* po redukcijos vandeniliu 650°C temperatūroje

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Lengvųjų olefinų gavimo iš atitinkamų parafinų būdas, dehidrogeninant atitinkamus parafinus, ypač C_2-C_5 parafinus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad minėti parafinai reaguoja reaktoriuje, nuo 450 iki 800°C temperatūroje, absoliučiaame slėgyje nuo 0,1 iki 3 atm., esant angliavandenilių srauto per katalizatorių greičiui nuo 100 iki 10000 h^{-1} (normalūs litrai dujų per valandą litrui katalizatoriaus), su katalitine sistema, sudaryta iš galio, platinos gal būt vieno ar daugiau šarminio ar žemės šarminio metalo ant substrato, sudaryto iš silicio dioksidu modifikuoto aliuminio oksido delta arba teta fazėje, arba mišrioje delta+teta arba teta+alfa arba delta+teta+alfa fazėje, ir šiame katalizatoriuje galio, išreikšto kaip Ga_2O_3 , kiekis yra nuo 0,1 iki 33,6 svorio %, platinos kiekis yra nuo 1 iki 99 mg/kg, šarminių arba žemės šarminių metalų, išreikštų kaip oksidai, kiekis yra nuo 0 iki 5 svorio %, silicio dioksido kiekis yra nuo 0,08 iki 3 svorio %, likusi dalis iki 100 % yra aliuminio oksidas, o ši katalitinė sistema regeneruojama regeneracijos įrenginyje, nudeginant ant jos paviršiaus nusėdusį kokšą aukštesnėje, negu 400°C temperatūroje.
2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad katalitinėje sistemoje galio, išreikšto kaip Ga_2O_3 , kiekis yra nuo 0,5 iki 2,5 svorio%, platinos kiekis yra nuo 5 iki 50 mg/kg, šarminių metalų kiekis yra nuo 0,1 iki 1 svorio %, silicio dioksido kiekis yra nuo 0,08 iki 3 svorio %, likusi dalis iki 100% yra aliuminio oksidas.
3. Būdas pagal 1 arba 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad šarminis metalas yra kalis.

4. Būdas pagal 1 arba 2 punktą, b e s i s k i r i a n -
t i s tuo, kad substrato paviršiaus plotas, nustatytas
BET metodu, yra mažesnis, negu $150 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 5 5. Būdas pagal vieną ar daugiau punktų nuo 1 iki 4,
b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad reaktorius ir
regeneracijos blokas yra verdančio sluoksnio tipo.
- 10 6. Būdas pagal 5 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad dehidrogeninimą atlieka nuo 450 iki 650°C tem-
peratūroje, atmosferos arba truputį didesniame, kaip
atmosferos slėgyje, esant tūrio greičiui nuo 100 iki
 1000 h^{-1} ir katalizatoriaus buvimo trukmei verdančio
sluoksnio zonoje nuo 5 iki 30 min .
- 15 7. Būdas pagal 6 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad tūrio greitis yra nuo 150 iki 200 h^{-1} , o ka-
talizatoriaus buvimo trukmė yra nuo 10 iki 15 min .
- 20 8. Būdas pagal 5 arba 6 punktą, b e s i s k i r i a n -
t i s tuo, kad regeneraciją atlieka oru arba deguonimi
ar kitomis degimą palaikančiomis dujomis, temperatū-
roje, didesnėje už vidinę reaktoriaus temperatūrą, ir
atmosferos ar truputį didesniame negu atmosferos slė-
25 gyje, esant tūrio greičiui nuo 100 iki 1000 h^{-1} ir
kietos medžiagos buvimo trukmei nuo 5 iki 60 min .

Fig.1

