

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **3678**

(51) Int.Cl.⁵: **C10G 11/02,
B01J 23/08,
B01J 37/00**

(21) Paraiškos numeris: **IP964**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 09 10**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 03 27**

(45) Patent paskelbimo data: **1996 01 25**

(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:
Reda Žabollėnė, 7, UAB "Metida", Pilies g. 8/1-2, 2600 MTP Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:
C₂-C₅ parafinų dehidrinimo katalizatorių pirmtakų aktyvavimo būdas, katalitinė kompozicija, aktyvuota šluo būdu

(57) Referatas:

Parafinų dehidrinimo katalitinės kompozicijos, turinčios galj, aliuminio oksidą, silicio dioksidą (nebūtinai) ir/arba vieną ar daugiau šarminių ar žemės šarminių metalų, aktyvacijos būdas, apimantis terminę aktyvaciją ore bei po to sekančią "postaktyvaciją", susidedančią iš šių stadijų:

- oksidacija oru ir/arba deguonimi, arba inertinių dujų ir deguonies mišiniu;
- prapūtimas inertinėmis dujomis;
- redukcija vandeniliu arba vandenilio ir inertinių dujų mišiniu.

Katalitinė kompozicija, aktyvuota nurodytu būdu, turinti galio, aliuminio oksido ir, pasirinktinai, vieną ar daugiau iš šarminių ar žemės šarminių metalų. Aliuminio oksidas yra δ arba Θ fazėje, arba $\delta + \Theta$ ar $\delta + \Theta + \alpha$ fazių mišinys.

Šis išradimas iš esmės priskirtinas $C_2 - C_5$ parafinų (t.y., turinčių nuo 2 iki 5 anglies atomų) dehidrinimo iki atitinkamų olefinų katalizatorių pirmtakų aktyvavimo būdui bei nurodytu būdu aktyvuotai kompozicijai.

5

Olefinai yra svarbūs tarpiniai junginiai, gaminant plačiai naudojamas chemines medžiagas: polipropileną, priešsmūginius priedus (MTBE), aukštaoktaninius benzinus, alkilintus darinius ir daugelį kitų produktų.

10

Nežiūrint didėjančio tokių darinių poreikio, jų gamybos pramonės plėtimas dažnai limituojamas olefinų trūkumu (pvz. izobuteno, gaminant MTBE).

15

Tai reikalauja kitų nei įprasti (FCC - krekingas su pseudosuskystintu katalizatoriumi, krekingas) olefinų gavimo šaltinių paieškos. Jų tarpe, matyt, didžiausią reikšmę turi lengvųjų parafinų dehidrinimas. Nors tai paprasta steheometrijos požiūriu, tačiau susiję su termodinaminėmis ir su kinetinėmis problemomis.

20

Reakcija yra endoterminė ir reguliuojama termodinaminės pusiausvyros; pavyzdžiui, jai reikia $C_2 - C_5$ parafinų dehidrinimui aukštesnės nei 500°C temperatūros su ekonomiškai priimtina konversija kiekviename cikle. Be to, siekiant užtikrinti reakcijos endoterminį pobūdį, sistemą būtina pastoviai šildyti.

25

Nors ir dirbama aukštose temperatūrose, dehidrinimo greitis yra nedidelis, todėl šią reakciją reikia vykdyti naudojant tinkamą katalizatorių. Siekiant užtikrinti reakcijos selektyvumą sintezuojamo olefino atžvilgiu ir minimizuoti šalutines izomerizacijos, krekingo bei koksavimo reakcijas, jis turi būti termiškai stabilus.

35

Neišvengiamas kokso susidarymas ant katalizatoriaus sukelia progresuojantį katalitinio aktyvumo mažėjimą ir reikalauja periodinės regeneracijos.

5 Buvo daug rimtų pastangų, ieškant katalitinių kompozicijų, kurios tenkintų konkretaus tipo, proceso reikalavimus. Šiuo aspektu patentinė literatūra aprašo daugelį katalitinių kompozicijų tiek tauriųjų metalų pagrindu, tiek ir kartu su kitais cheminiais junginiais
10 (JAV patentai Nr. Nr. 3531543, 4786625, 4886928, EP Nr. 351067), arba iš metalų oksidų kartu su promotoriais ir sudarytų dažniausiai iš užnešto ant pagrindo Cr_2O_3 (JAV patentai Nr. Nr. 2945823, 2956030, 2991255; Didžiosios Britanijos patentas Nr. 2162082). Tačiau abu
15 variantai turi ir savus trūkumus. Norint išsaugoti aktyvumą, dehidrinimui katalizatoriai iš brangiųjų metalų regeneracijos reikalauja specialaus apdorojimo (JAV patentas Nr. 4438288). Chromo oksido pagrindu pagaminti katalizatoriai apima problemas, susijusias su aplinka
20 bei laikui bėgant mažėjančiu aktyvumu, jei jie nebuvo atitinkamai stabilizuoti.

Pastaruoju metu buvo publikuota daugybė patentų, kuriuose siūlomos savo sudėtyje turinčios gali arba jo
25 junginius katalitinės kompozicijos, skirtos parafinų dehidrinimui (JAV patentas Nr. 4056576) arba aromatizavimui (AU Nr. 509825, AU Nr. 565365, JAV patentas Nr. 4704494), iš kurių su nedidele konversija bei selektyvumu gaunami nesotūs junginiai.

30 Mes netikėtai radome naują gali turinčių katalizatorių aktyvinimo būdą, kurio dėka dehidrinant C_2 - C_5 parafinus užtikrinama gana didelė konversija ir ypač selektyvumas.

35 Šio išradimo pagrindiniu aspektu yra katalizatoriaus pirmtako, turinčio gali, aliuminio oksidą, gal būt si-

licio dioksida ir / arba vieną arba daugiau šarminių metalų aktyvinimo būdas, apimantis terminę aktyvaciją ore 450 - 1000°C temperatūroje bei po to sekančią "post-aktyvaciją", susidedančią iš šių stadijų:

5

- oksidacija oru ir/arba deguonimi arba inertinių dujų mišiniu su bent 5 tūrio % deguonies koncentracija laikotarpyje nuo 1 iki 180 minučių (pageidautina nuo 30 iki 90 minučių), esant nuo 500 iki 1000°C temperatūrai (pageidautina nuo 550 iki 700°C);

10

- prapūtimas inertinėmis dujomis nuo 1 iki 10 minučių (pageidautina nuo 3 iki 5 minučių);

15

- redukcija vandeniliu arba bent 5 tūrio % turinčiu vandenilio ir inertinių dujų mišiniu laikotarpyje nuo 1 iki 120 minučių (pageidautina nuo 30 iki 90 minučių), 450-800°C temperatūroje (pageidautina nuo 500 iki 700°C).

20

Inertinėmis dujomis gali būti naudojamas argonas arba helis, o prapūtimui - taip pat ir CO₂. Mūsų eksperimentų metu nustatėme, kad vykdant šį aptariamą aktyvinimo procesą skirtingai katalitinei kompozicijai nauja, kad su žinomais katalizatoriais gaunami pagerėję (ypač selektyvumo olefinų atžvilgiu), palyginus su anksčiau aprašytu procesu, rezultatai.

25

30

Toliau sutinkamai su šiuo išradimu, C₂-C₅ parafinų dehidrinimo katalitinė kompozicija, turinti gali, aliuminio oksida, silicio dioksida ir gal būt vieną ar kelis šarminus arba žemes šarminus metalus, skiriasi tuo, kad galio Ga₂O₃ pavidale yra nuo 0.10 iki 33.6 masės % (pageidautina nuo 0.50 iki 2.5 %), silicio dioksido nuo 0.08 iki 3 masės %, šarminis metalas oksido pavidale sudaro nuo 0 iki 5 masės %, o likęs kiekis iki

35

100 % yra aliuminio oksidas δ arba θ fazėje, arba δ ir θ fazių mišinyje, arba fazių mišinyje ($\delta + \theta + \alpha$).

5 Jei naudojamas šarminis metalas (pageidautina kalis), jo kiekis K_2O pavidale pageidautinas nuo 0.1 iki 1 masės %.

10 Šią kompoziciją reikia aktyvuoti aukščiau aprašytu būdu. Jos gavimo būdą pagrindinai sudaro galio junginio dispergavimas ant nešiklio, susidedančio iš aliuminio oksido (δ arba θ fazėje, arba $\delta + \theta$ ar $\delta + \theta + \alpha$ fazių mišinyje) bei silicio dioksido.

15 Kai kurie galio dispergavimo ant nešiklio būdai pateikti toliau, tačiau išradimas jais neapsiriboja. Dispergavimo procedūra gali susidėti iš nurodyto nešiklio įmirkymo galio pirtakus turinčiu tirpalu bei vėlesniu džiovinimu ir kalcinavimu, arba būti realizuota jonų mainais su galio druskos turinčiu tirpalu bei vėlesniu skysčio pašalinimu, džiovinimu ir kieto produkto aktyvavimu, arba lakių galio junginių adsorbcijos ant paviršiaus dėka, bei galimu kieto produkto kalcinavimu.

25 Iš paminėtų procedūrų priimtinausia yra nešiklio sudrėkinimas ir jo įmerkimas į pirtaką turintį tirpalą.

Jei naudojamas šarminis ar žemės šarminis metalas, jo įterpimo būdai:

- 30 - lygiagretus nešiklio įmirkymas;
- šarminio metalo pridėjimas prieš disperguojant galio pirtaką į nešiklį;
- 35 - gali turinčio kieto produkto apdorojimas šarminių ar žemės šarminių metalų joniniais mainais, įmirkymu ir t.t.

Be to, šis išradimas siejasi su panaudojimu katalizatoriaus pirtako, aktyvuoto anksčiau minėtu būdu ir susidedančio iš galio, aliuminio oksido, gal būt silicio oksido ir/arba vieno ar daugiau šarminių junginių, arba panaudojimu anksčiau minėtos katalitinės kompozicijos ir aktyvuotos nurodytu būdu $C_2 - C_5$ parafinų dehidrinimui.

Parafinų dehidrinimo būdas specialistams žinomas. $C_2 - C_5$ parafinai tiekiami į reaktorių pageidautina su pseudosuskystintu sluoksniu, naudojant tinkamą katalizatorių ir vykdant reakciją temperatūroje nuo 450 iki 700°C ir slėgyje nuo 1 iki 2 kg/cm³ su GHSV tarp 100 ir 10000 val⁻¹ (angliavandenio tūris /val.katalizatoriaus litrų).

Toliau pateikiami kai kurie pavyzdžiai, tačiau jų jokių būdu negalima traktuoti kaip apribojančių šį išradimą.

1 PAVYZDYS

Mikrosferinis pseudobohemitas, pridėjus silicio dioksido (1, 2 sv. %) su dalelių diametru nuo 5 iki 500 μm paruošiamas užpurškiant džiovinančią aliuminio hidroksido suspensiją, gautą išsodinant iš aliuminio ir silicio druskų tirpalo. Pseudobohemito pavyzdys termiškai apdorojamas: pradinis kalcinavimas 450°C temperatūroje vieną valandą, po to 8 valandų kalcinavimas 1070°C temperatūroje vandens garais išotinto oro srovėje. Kalcinavimo metu produkto specifinis paviršiaus plotas yra 100 m²/g ir susideda iš δ, θ, ir α aliuminio oksido kaip Fig. 1 pateiktame rentgeno spektre. 150 g šio aliuminio oksido įmirkoma, drėkinant vandeniniu tirpalu, gautu tirpinant 8,21 Ga(NO₃)₃·9H₂O ir 0,78 KNO₃ 67,3 cm³ dejonizuoto vandens. Įmirkyta medžiaga paliekama 24 valandoms kambario temperatūroje, o po to 24 valandas džiovinama 150°C temperatūroje. Vėliau iš-

džiovinata medžiaga 4 valandas aktyvuojama sauso oro srovėje 600°C temperatūroje.

Katalizatoriaus kompozicijos sudėtis (tiek gali, tiek ir kalį išreiškiant oksidais) yra 1,21 % Ga_2O_3 , 0,24 % K_2O , 1,57 % SiO_2 , Al_2O_3 - likutis iki 100 %. Katalizatoriaus charakteristika propano ir butano dehidrinimui pseudosuskystintame sluoksnyje pateikta atitinkamai 1 ir 2 lentelėse. Po katalizatoriaus išbandymų jis toliau aktyvuojamas sekančiais ciklais: 60 minučių oksidavimo oru, 3 minučių prapūtymas azotu, 60 minučių redukavimo vandeniliu 650°C temperatūroje. Po 180 valandų aktyvavimo šiuo būdu, katalizatorius vėl naudojamas to paties parafino dehidrinimui (3 ir 4 lentelės).

Aktyvacija oksidacijos ir redukcijos ciklais naudota visiems tolimesniuose pavyzdžiuose aprašytiems katalizatoriams.

5 lentelėje pateiktas šio katalizatoriaus ir vėlesnių katalizatorių, aktyvuotų anksčiau minėtu būdu, pavyzdžių katalitinis aktyvumas, dehidrinant izobutaną toje pačioje temperatūroje ir tuo pačiu tūriniu greičiu kaip ir JAV patento Nr.4056576 antrame pavyzdyje.

2 PAVYZDYS

Gama aliuminio oksidas (rentgeno spektras Fig.2), turintis 250 m^2/g specifinį paviršiaus plotą bei 0.55 cm^3/g bendrą poringumą, gaunamas 1 valandą kalcinuojant pseudobohemitą (panaudotą praeitame pavyzdyje) 450°C temperatūroje, o vėliau 4 valandas prisotinto vandens garais oro srovėje, esant 650°C temperatūrai. 150 g. gama aliuminio oksido įmirkoma 82.5 cm^3 vandeniniame tirpale, turinčiame tuos pačius ištirpinto $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ir KNO_3 kiekius kaip ir 1 pavyzdyje, gaunamas tuo pačiu

būdu ir tos pačios sudėties katalizatorius. Jo charakteristikos pateiktos 1, 2, 3, 4 ir 5 lentelėse.

3 PAVYZDYS

5

150 g kalcinuoto aliuminio oksido, turinčio 1 pavyzdžio komponentus (delta, teta ir alfa) įmirkoma vandeniniu tirpalu, gautu tirpinant 8.18 g $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 67.5 cm³ dejonizuoto vandens. Įmirkymas, džiovinimas ir aktyvinimas atliekami žinomu (1 pavyzdys) būdu. Katalizatoriaus kompozicijos sudėtis yra 1.21 % $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 1.58 % SiO_2 , Al_2O_3 - iki 100 %. Charakteristikos pateiktos 1, 2, 3, 4 ir 5 lentelėse.

15 4 PAVYZDYS

Nurodytu būdu gaunamas katalizatorius, kurio sudėtis: 0.76 % Ga_2O_3 , 1.58 % SiO_2 , Al_2O_3 - iki 100 %, įmirkant 150 g 3 pavyzdyje nurodyto aliuminio oksido vandeniniu tirpalu, turinčiu 4.5 g ištirpinto $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Sistemos katalitinės savybės pateikiamos 1, 2, 3, 4 ir 5 lentelėse.

5 PAVYZDYS

25

Tas pats to paties aliuminio oksido kiekis, kaip ir 3 pavyzdyje, įmirkomas 67.5 cm³ tirpalo, turinčio 28.1 g ištirpinto $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Katalizatoriaus kompozicijos sudėtis šiuo atveju gaunama: 3.76 % Ga_2O_3 , 1.54 % SiO_2 ir Al_2O_3 iki 100 %. Charakteristikos pateiktos 1, 2, 3, 4 ir 5 lentelėse.

6 PAVYZDYS

35 Aliuminio oksidas, naudotas 2 pavyzdyje, įmirkomas tam tikros sudėties $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ tirpalu, kad gautųsi tokios sudėties katalizatoriaus kompozicija: 1.21 Ga_2O_3 ,

1.58 % SiO_2 , Al_2O_3 - iki 100 %. Savybės pateikiamos 1, 2, 3, 4 ir 5 lentelėse.

7 PAVYZDYS

5

Pseudobohemitas, gautas 1 pavyzdyje aprašytu būdu, termiškai apdorojamas vieną valandą kalcinuojant 450°C temperatūroje, o po to 8 valandas prisotinto vandens garais 380°C temperatūroje oro srovėje. Gautas produktas turi $128 \text{ m}^2/\text{g}$ specifinį paviršiaus plotą ir $0.48 \text{ cm}^3/\text{g}$ bendrą poringumą. Struktūriškai susideda iš delta aliuminio oksido (rentgeno struktūrinis spektras pateiktas Fig. 3). 150 g kalcinuoto aliuminio oksido įmirkyta 78 cm^3 vandeninio tirpalo, gauto tirpinant 15 8.18 g $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Katalizatoriaus kompozicijos sudėtis: 1.21 % Ga_2O_3 , 1.58 % SiO_2 , Al_2O_3 - iki 100%. Jos katalitinės savybės nurodytos 1, 2, 3, 4 ir 5 lentelėse.

8 PAVYZDYS

20

Mikrosferoidinis pseudobohemitas, gautas 1 pavyzdžio būdu, bet neturintis silicio dioksido, pasižymintis 5-200 μ dalių dydžiu, kalcinuojamas tokiose pat sąlygose kaip ir 2 pavyzdyje. Kalcinuotas produktas yra gama aliuminio oksidas (tai matyti Fig. 4 pateiktame difrakciniame spektre) su $200 \text{ m}^2/\text{g}$ specifiniu paviršiaus plotu bei $0.52 \text{ cm}^3/\text{g}$ bendruoju poringumu. 150 g kalcinuoto aliuminio oksido įmirkyto 78 cm^3 vandeninio tirpalo, turinčio 8.18 g $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, panaudojant 1 pavyzdyje 25 aprašytą įmirkymo, džiovinimo bei kalcinavimo procedūrą. Gautoje katalizatoriaus kompozicijoje yra 1.21 % Ga_2O_3 ir likęs Al_2O_3 . Jos katalitinės charakteristikos 30 pateiktos 1, 2, 3, 4 ir 5 lentelėse.

9 PAVYZDYS

150g mikrosferoidinio silicio dioksido, turinčio 5 -
250 m skersmens daleles, 254m²/g specifinį paviršiaus
5 plotą ir 0,6cm³/g bendrą poringumą įmirko 90cm³ tirpalo,
turinčio tiek pat kaip ir 8 pavyzdyje Ga(NO₃)₃.9H₂O.
Katalizatorius gaunamas 1 pavyzdyje aprašytu būdu.
Galutinė katalizatoriaus kompozicijos sudėtis: 1,21 %
Ga₂O₃, SiO₂ - iki 100 %. Charakteristikos pateiktos 1,
10 2, 3, 4 ir 5 lentelėse.

1 lentelė

Katalitinis aktyvumas po 4 valandų aktyvavimo ore 600°C
15 temperatūroje

Propano dehidrinimas

T = 590°C GHSV = 400 val⁻¹
20

PAVYZDŽIAI

		1	2	3	4	5	6	7	8	9
masės %	SiO ₂	1,57	1,57	1,58	1,59	1,54	1,58	1,58	abs.	98,79
masės %	K ₂ O	0,24	0,24	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs
masės %	Ga ₂ O ₃	1,21	1,21	1,21	0,67	3,76	1,21	1,21	1,21	1,21
masės %	Al ₂ O ₃	bil.	bil.	bil.	bil.	bil.	bil.	bil.	bil.	abs.
masės %	C ₃ H ₈ CONV	10	6	12	9,5	26	9	12	19	14
masės %	C ₃ H ₆ Sel	76	50	77	82	60	58	68	56	74
masės %	C ₃ H ₆	7,6	3	9,3	7,8	15,6	5,2	8,2	10,6	10,4
masės %	Sel (BTX)	abs.	abs.	abs.	abs.	5	abs.	abs.	2	abs.

2 lentelė

Katalitinis aktyvumas po 4 valandų aktyvavimo ore 600°C temperatūroje

5

Izobutano dehidrinimas

T = 580°C GHSV = 400 val⁻¹

10

PAVYZDŽIAI

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
masės % SiO ₂	1,57	1,57	1,58	1,59	1,54	1,58	1,58	abs.	98,79
masės % K ₂ O	0,24	0,24	abs.	abs.	abs.	abs.	abs.	abs.	abs.
masės % Ga ₂ O ₃	1,21	1,21	1,21	0,67	3,76	1,21	1,21	1,21	1,21
masės % Al ₂ O ₃	bil.	bil.	bil.	bil.	bil.	bil.	bil.	bil.	abs.
masės % i - C ₄ CONV	34	32	40	35	40	38	28	44	10
masės % i - C ₄ SeI	83	50	63	74	40	41	55	25	58
masės % i - C ₄ SeI*	86	58	72	84	55	58	69	44	80
masės % i-C ₄	28.2	16	25.2	25.9	16	15.6	15.4	11	5.8
išeiga									
masės % i-C ₄	29.2	18.6	28.8	29.4	22	22.1	19.3	19.3	8
išeiga									
masės % (BTX)	abs.	5	8.9	1	13	1.8	6.4	11	4

*: C₄H₈ + C₄H₈ + 2 Cis C₄H₈ + trans C₄H₈

15

3 lentelė

Katalitinis aktyvumas po 180 valandų aktyvavimo oksidavimo/ redukavimo ciklais

20

Propano dehidrinimas

$$T = 590^{\circ}\text{C} \quad \text{GHSV} = 400 \text{ val}^{-1}$$

PAVYZDŽIAI

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
masēs % SiO ₂	1,57	1,57	1,58	1,59	1,54	1,58	1,58	abs.	98,79
masēs % K ₂ O	0,24	0,24	abs.	abs.	abs.	abs.	abs.	abs.	abs.
masēs % Ga ₂ O ₃	1,21	1,21	1,21	0,67	3,76	1,21	1,21	1,21	1,21
masēs % Al ₂ O ₃	bil.	bil.	bil.	bil.	bil.	bil.	bil.	bil.	abs.
masēs % C ₃ H ₈ CONV	33	30	39	30	24	37	31	29	10
masēs % C ₃ H ₆ Sel	89	82	84	85	76	77	81	60	67
masēs % C ₃ H ₆ (išeiga)	29.4	24.6	32.7	25.5	18.2	28.5	25.1	17.4	6.7
masēs % Sel (BTX)	0.5	0.2	2.5	0.1	1	1.8	1.1	3.6	3.5

5

4 lentelė

Katalitinis aktyvumas po 180 valandų aktyvavimo
oksidavimo/ redukavimo ciklais

10

Izobutano dehidrinimas

$$T = 590^{\circ}\text{C} \quad \text{GHSV} = 400 \text{ val}^{-1}$$

15

PAVYZDŽIAI

[illegible]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
masės % i - C ₄ CONV	48	46	52	41	38	53	43	44	16
masės % i - C ₄ Sel	87	67	67	69	50	04.5	65	31	55
masės % i - C ₄ Sel*	90	77	80	82	65	68.4	78	48	77
masės % i - C ₄ išeiga	41.7	30.8	34.8	28.3	19	28.8	27.9	13.6	8.8
masės % i - C ₄ išeiga*	43.2	35.4	41.6	33.6	24.7	36.3	33.5	21	12.3
masės % (BTX)	1	4.6	3.4	2.6	8	8.5	4.7	13.5	3.2

*: i C₄H₈ + C₄H₈ + 2 Cis C₄H₈ + trans C₄H₈

5 lentelė

5

Katalitinis aktyvumas po 180 valandų aktyvavimo oksidavimo/ redukavimo ciklais

Izobutano dehidrinimas

10

T = 550°C GHSV = 570 val⁻¹

PAVYZDŽIAI

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
masės % SiO ₂	1,57	1,57	1,58	1,59	1,54	1,58	1,58	abs.	98,79
masės % K ₂ O	0,24	0,24	abs.	abs.	abs.	abs.	abs.	abs.	abs.
masės % Ga ₂ O ₃	1,21	1,21	1,21	0,67	3,76	1,21	1,21	1,21	1,21
masės % Al ₂ O ₃	bil.	bil.	bil.	bil.	bil.	bil.	bil.	bil.	abs.
masės % i - C ₄ CONV	40	38	43	36	25	45	34	36	8.4
masės % i - C ₄ Sel	93	82	78	80	65	68	78	36	72
masės % i - C ₄ Sel*	94	87.8	85	86	79	79	87	52	88

15

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
masès % i - C ₄	37.2	31.2	33.5	28.8	16.3	30.6	26.5	13	8
išeiga									
masès % i - C ₄	37.6	33.4	31	31	19.8	35.5	29.6	18.7	7.4
išeiga									
masès % (BTX)	0.2	1.2	2.3	1.3	4	4.2	1.6	12	1.2

*: i C₄H₈ + C₄H₈ + 2 Cis C₄H₈ + trans C₄H₈

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Katalitinės kompozicijos, turinčios gali, aliuminio oksidą, pasirinktinai silicio dioksidą ir/arba vieną ar daugiau šarminių arba žemės šarminių metalų aktyvavimo būdas, apimantis terminę aktyvaciją ore 450-1000°C temperatūroje, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad po nurodytos aktyvacijos naudojama "post-aktyvacija", atliekama šiais etapais:
 - oksidacija oru ir/arba deguonimi arba inertinių dujų mišiniu su bent 5 tūrio % deguonies koncentracija laikotarpyje nuo 1 iki 180 minučių 500- 1000°C temperatūroje;
 - prapūtymas inertinėmis dujomis nuo 1 iki 10 minučių;
 - redukcija vandeniliu arba bent 5 tūrio % vandenilio ir inertinių dujų mišiniu laikotarpyje nuo 1 iki 120 minučių, 450-800°C temperatūroje.
2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad oksidacija vykdoma laikotarpyje nuo 30 iki 90 minučių, 550-700°C temperatūroje, prapūtinėjama 3-5 minutes, o redukuojama laikotarpyje nuo 30 iki 90 minučių, 500-700°C temperatūroje.
3. C₂-C₅ parafinų dehidrinimo katalitinė kompozicija, turinti gali, aliuminio oksidą, silicio dioksidą ir pasirinktinai vieną ar kelis šarminus arba žemės šarminus metalus, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad galio, Ga₂O₃ pavidale yra nuo 0,1 iki 33,6 masės %, silicio dioksido nuo 0,08 iki 3 masės %, šarminis metalas oksido pavidale sudaro nuo 0 iki 5 masės %, o likęs kiekis iki 100 % yra aliuminio oksidas θ arba δ fazėje, arba δ + θ ar δ + θ + α fazių mišinyje.

4. Katalitinė kompozicija pagal 3 punktą, b e s i s k i -
r i a n t i tuo, kad galio, Ga_2O_3 pavidale, yra nuo 0,5
iki 2,5 masės %.
- 5 5. Katalitinė kompozicija pagal 3 punktą, b e s i s k i -
r i a n t i tuo, kad šarminiu metalu naudojamas kalis.
6. Katalitinė kompozicija pagal 5 punktą, b e s i s k i -
r i a n t i tuo, kad kalio, K_2O pavidale, yra nuo 0,1
10 iki 1 masės %.
7. Katalitinės kompozicijos, gautos pagal 1 punkte nu-
rodytą būdą, panaudojimas $\text{C}_2\text{-C}_5$ parafinų dehidrinimui.
- 15 8. Katalitinės kompozicijos pagal bet kuri iš punktų
nuo 3 iki 6 panaudojimas $\text{C}_2\text{-C}_5$ parafinų dehidrinimui.

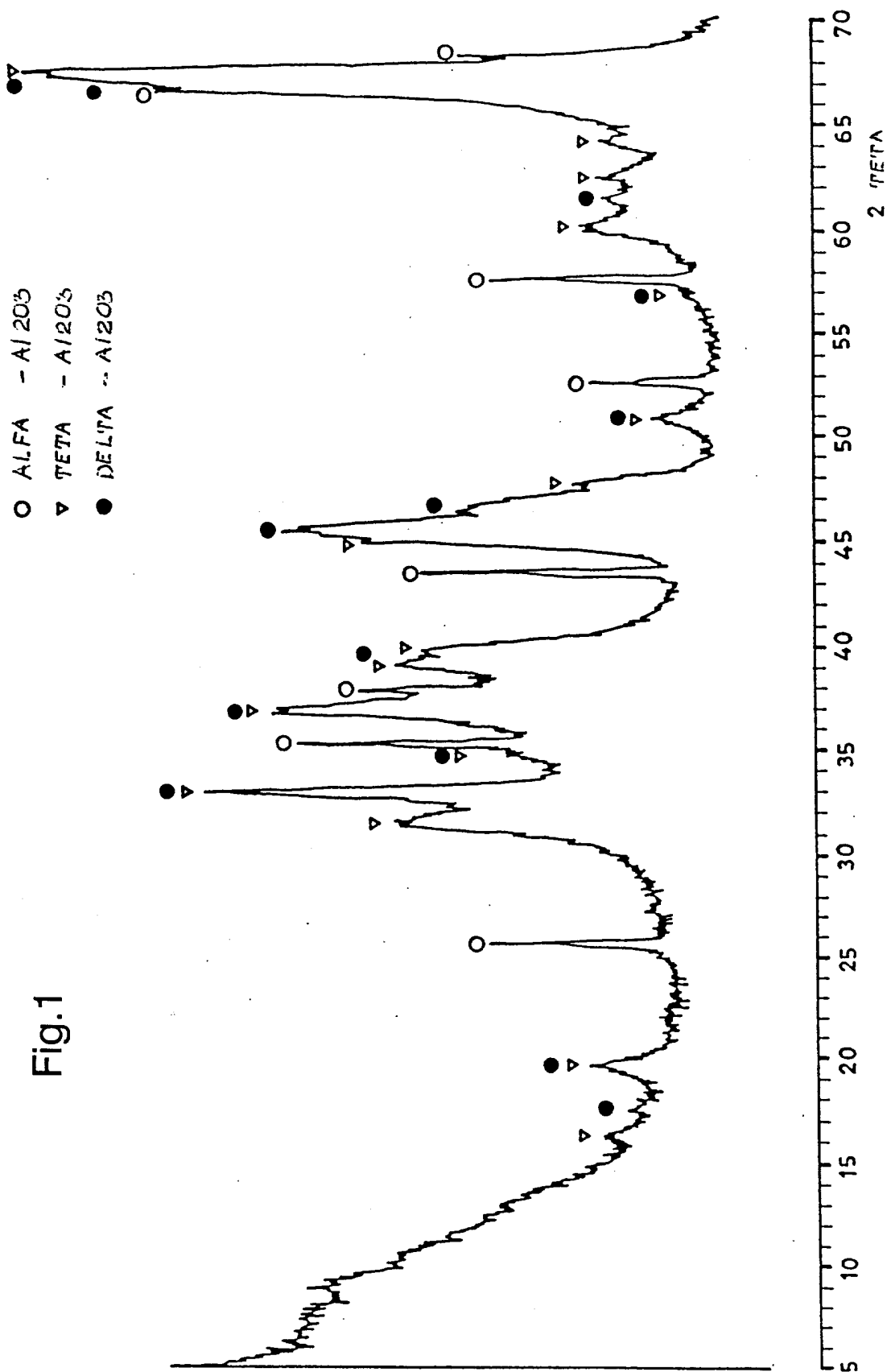


Fig.2

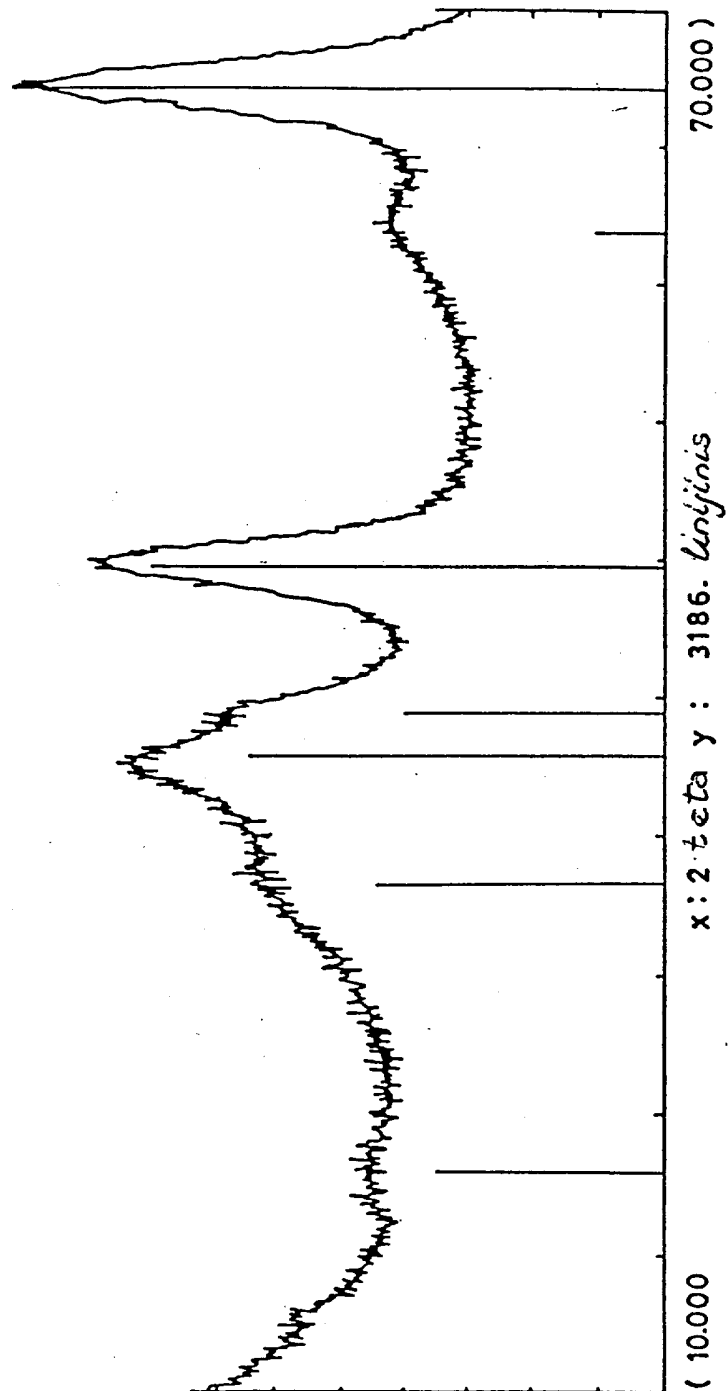


Fig.3

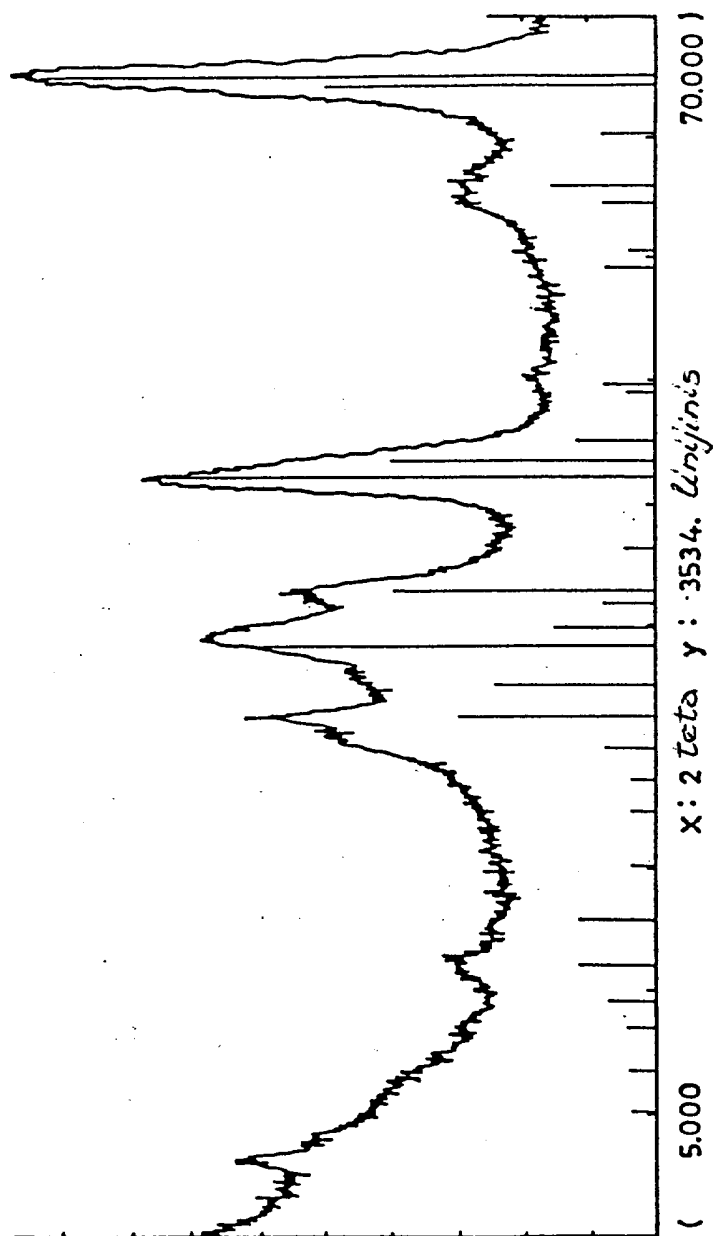


Fig.4

