

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **3764**

(51) Int.Cl.⁵: **B01J 23/42,
B01J 21/06,
B01J 21/04**

(21) Paraiškos numeris: **IP1617**

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

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 07 25**

(45) Patent paskelbimo data: **1996 03 25**

(60) SU duomenys: **SU 4894617, 1991 02 06**

(31,32,33) Prioritetas: **19283/90, 1990 02 07, IT**

(72) Išradėjas:
**Rodolfo Iezzì, IT
Franco Buonomo, IT
Domenico Sanfilippo, IT**

(73) Patent savininkas:
SNAMPROGETTI S. p. A., Corso Venezia 16, Milan, IT

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

(54) Pavadinimas:
Katalitinė kompozicija C₂ - C₅ parafinų dehidrogenizacijai

(57) Referatas:

Aprašyta katalitinė kompozicija C₂-C₅ parafinų dehidrogenizacijai, į kurios sudetį įeina:
platina nuo 0,01 iki 3 sv.%;
esant reikalui alavas nuo 0 iki 1,5 sv.%;
nešiklis, parinktas iš:
aluminio oksido titanato
silicio oksido titanato ir/arba
titan-silikato,
kur titano kiekis nešiklyje yra intervale nuo 0,05 iki 3 sv.%

Išradimo objektu yra katalitinė kompozicija C_2-C_5 parafinų (t.y. parafinų, kurių molekulėje yra nuo 2 iki 5 anglies atomų) dehidrogenizacijai, gaunant olefinus.

5 Padidėjęs olefinų poreikis kai kurių cheminių medžiagų (kaip, pvz., benzinai su dideliu oktaniniu skaičiumi, sintetinės smalos, farmacijos produktai ir pan.) gamybai suteikia parafinų dehidrogenizacijai vis didesnę ir didesnę komercinę reikšmę.

10

Tame kontekste komerciniu požiūriu ypač įdomus yra lengvų parafinų dehidrogenizacijos procesas, kurio pasekoje gaunami olefinai įvairioms pramonės šakoms (kaip, pvz., benzino gamyba, aromatinių angliavandenilių alkilavimo procesai, aromatinių angliavandenilių konversija, izobutileno gamyba ir t.t.).

15

Tam, kad tokio tipo procesai rastų pramoninį pritaikymą, būtina, kad parafinų virsmas olefinais būtų pakankamai pilnas ir, visų pirma, kad parafinai dehidrogenizuotųsi į olefinus selektyviai ir kad bet kokių pašalinių reakcijų būtų galimai mažiau.

20

Patentinė literatūra aiškiai liudija, kad šioje srityje buvo išsekvota daug jėgų, ir buvo ištirtos įvairios katalizatorių kompozicijos.

25

Iš tikrųjų, buvo publikuota keletas patentų, kuriuose aprašyta parafinų dehidrogenizacija, naudojant tauruosius metalus ant nešiklių, kaip - Al_2O_3 , SiO_2 , magnio oksidai, prie kurių buvo pridedama šarminių ir žemės šarminių metalų (JAV - 4 438 288).

30

Šių sistemų trūkumai - žemas aktyvumas ir selektyvumas, blogas stabilumas laike.

35

Buvo padaryti patobulinimai, siūlant kitus katalizatorius, kur ant nešiklio - τ -, n-, δ -, 9- aliuminio oksido kartu su užnešta platina dalyvauja alavas (JAV - 3 908 900, JAV - 3 909 451).

5

Tačiau katalizatoriai, žinomi iš anksčiau pasiūlytų techninių sprendimų, nepilnai atitiko visus reikalavimus, t.y. linijinių parafinų dehidrogenizacijos procese parodytą aktyvumą, reikiamą selektyvumą, gaunant produktą, ir įvardintų savybių stabilumą laike.

10

Pareiškėjas dabartiniu metu atrado, kad, pridėjus titano prie žinomų katalizatorių nešėjų, naudojamų kartu su katalizatoriais, turinčiais platinos ir alavo, gali būti gauta katalitinė kompozicija, kuri parafinų dehidrogenizacijos, gaunant olefinus, procesuose parodo didelį selektyvumą ir aktyvumą.

15

Pagal šią išradimą katalitinis sąstatas C_2-C_5 dehidrogenizacijai skiriasi tuo, kad į jo sudėtį įeina:

20

platina nuo 0,01 iki 3 sv. %;

esant reikalui alavas nuo 0 iki 1,5 sv. %;

25

nešiklis, parinktas iš:

aliuminio oksido titanato

30 silicio oksido titanato ir/arba

titan-silikato,

kur titano kiekis nešiklyje yra intervale nuo 0,05 iki 35 3 sv. %, geriau nuo 1 iki 2 sv. %.

Titan-silikatas - tai sintetinis ceolitas, kurio kristalo gardelėje silicis dalinai pakeistas titanu.

5 Įvardintas ceolitas ir jo gamybos būdas aprašyti D. Britanijos patente Nr. 2 071 071 (toliau DB 2 071 071).

Kitas išradimo tikslas - C_2-C_5 parafinų dehidrogenizacijos procesas.

10 Panašus procesas skiriasi tuo, kad C_2-C_5 parafinai įdedami į reaktorių, geriau reaktorių su pseudo-suskystintu sluoksniu, kur kaip katalizatorių naudoja aukščiau aprašytą katalitinę kompoziciją, ir rekomenduojama darbo temperatūra yra nuo 500 iki 700°C,
15 slėgis nuo 1 iki 2 kg/cm² (98-196 kPa) ir tūrinis greitis GHSV, įvertintas pagal dujinių parafinų, paduodamų į reaktorių, srautą - nuo 100 iki 10 000 h⁻¹.

20 Geresnei išradimo iliustracijai pateikiami kai kurie pavyzdžiai, žinoma, turi būti suprantama, kad išradimas neapribojamas tik įvardintais pavyzdžiais.

1 pavyzdys

25 Titan-silikato, kurio granulometrinės išmiesos mažiau nei 30 μm, pavyzdys, paruoštas pagal procesą, aprašytą DB 2 071 071 1-me pavyzdyje, buvo sumirkytas tirpalu, turinčiu heksachlorplatininę rūgštį ir alavo chlorido dihidratą, parūgštintu HCl, naudojantis tokia pro-
30 cedūra:

1,16 g SnCl₂•2H₂O ištirpinto 8,6-se cm³ koncentruotos druskos rūgšties ir pridėjo 4,07 g (2,5 cm³) vandeninio heksachlorplatininės rūgšties tirpalo (turinčio 25 sv. % Pt).
35 Tirpalą skiedė vandeniu iki 60 cm³ bendro tūrio, ir gautą tirpalą lėtai pylė į titan-silikatą.

Gautą po mirkymo medžiagą koncentravo, džiovindami apie 4 h maždaug 120°C temperatūroje.

5 Išdžiovintą medžiagą apie 2 h kalcionavo oro srovėje, pratekančioje tūriniu greičiu (GHSV), lygiu 500 h⁻¹.

10 Kalcionuotą produktą toliau apie 2 h redukavo H₂/N₂ (moliniu santykiu 1) srovėje, 600°C temperatūroje, esant tūriniam greičiui (GHSV) 500 h⁻¹.

Galų gale gavo katalizatorių, kurio cheminis sąstatas:

15 1 sv. % Pt : 0,6 sv. % Sn 0,02 sv. % Cl⁻ 98,38 sv. % titan-silikato (0,2 sv. % Ti).

20 Katalizatorių išbandė, dehidrogenizuojant propaną pseudo-skysto sluoksnio reaktoriuje, esant darbo temperatūrai 590°C, slėgiui 1 kg/cm² (98 kPa) ir tūriniam greičiui (GHSV) 400 h⁻¹, be to, katalitinį sluoksnį gavo, praskiesdami katalizatorių α-aliuminio okside, esant katalizatoriaus ir α-aliuminio oksido santykiui lygiam 0,06 pagal svorį.

25 Gauti rezultatai pateikti lentelėse 1 ir 2.

2 pavyzdys - palyginamasis pavyzdys

30 100 g silikalito, kurio granulometrinės išmiesos mažiau nei 30 μm ir vidutinis kristalų dydis nuo 20 iki 26 (20-26 μm), pavyzdys buvo sumirkytas SnCl₂•2H₂O ir heksachlorplatininės rūgšties tirpalu, parūgštintu druskos rūgštimi, naudojant tokius kiekius, kad būtų gautas katalizatorius, turintis bendrą cheminį sąstatą:
35 1 sv. % Pt : 0,6 sv. % Sn 0,01 sv. % Cl⁻ 98,39 sv. % silikalito.

Mirkymo, džiovinimo, kalcionavimo ir redukavimo darba atliko pagal schemą, aprašytą 1 pavyzdyje.

Gauti rezultatai pateikti 1 lentelėje.

5

3 pavyzdys

10 100 g mikrosferinio aliuminio oksido, kurio granulometrinis sąstatas mažiau nei 30 μm , plotas 250 m^2/g ir bendras poringumas 0,8 cm^3/g , paruošto pagal žinomą techninį sprendimą, pavyzdys buvo sumirkytas spiritiniu tirpalu, gautu ištirpinus 7,2 tetraetilortotitanito 70-je cm^3 etilo spirito, pagal sekančią procedūrą.

15 100 g aliuminio oksido buvo patalpinta į kvarcinį reaktorių, įmontuotą kaitinimo krosnies viduje.

20 Iš įvardinto kvarcinio reaktoriaus apačios per paširstytoją buvo pučiamas azotas tokiu greičiu, kad reaktoriaus viduje linijinis greitis būtų maždaug 2 m/sek. ir būtų sukurta medžiagos fliuilizacija (pseudo-skysto sluoksnio susidarymas - vert. past.). Iš reaktoriaus viršaus lašelininiu būdu buvo paduodamas spiritinis $\text{Ti}/(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ - gautas ištirpinus 7,2 g tetraetilortotitanito 70-yje cm^3 etilo spirito - be to, buvo

25 palaikoma pastovi medžiagos kambario temperatūra.

30 Sulašinus visą tirpalą, medžiaga buvo pradėta palaipsniui šildyti iki 550°C. Pasiekus šią temperatūrą, nutraukė azoto padavimą, ir medžiaga 2 h buvo kalcionuojama oro srovėje.

35 Produktą, gautą po kalcionavimo 550°C, turintį 2,5 sv. % TiO_2 , sumirkė tirpalu, parūgštintu HCl, turinčiu reikiama kieki $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ir H_2PtCl_6 taip, kad gautas galutinis produktas, turintis: 1 sv. % Pt, 0,6 sv. % Sn, 2,45 sv. % TiO; 0,02 sv. % Cl^- ; 95,93 sv. % Al_2O_3 .

Darbą pagal sumirkymo ir aktyvacijos schemą atliko taip, kaip jau aprašyta ankstesniuose pavyzdžiuose.

Galutinai katalizatorių išbandė propano dehidrogenizacijai pagal 1 pavyzdžio schemą. Gauti rezultatai pateikti 1 lentelėje.

4 pavyzdys

10 Palyginamasis pavyzdys

Mikrosferinio aliuminio oksido, kurio granulometrinis sąstatas mažiau nei 30 μm , paviršiaus plotas 250 cm^2/g ir bendras poringumas 0,3 cm^3/g , paruošto pagal žinomą techninį sprendimą, pavyzdys buvo sumirkytas tirpalu, parūgštintu druskos rūgštimi ir turinčiu heksachlorplatininę rūgštį ir alavo chlorido dihidrata pagal tokią procedūrą:

20 1,16 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ištirpinto 8,6-se cm^3 koncentruotos druskos rūgšties ir pridėjo 4,07 g (2,5 cm^3) vandeninio heksachlorplatininės rūgšties tirpalo (turinčio 25 sv. % Pt).

25 Tirpalą skiedė vandeniu iki 80 cm^3 bendro tūrio ir gautą tirpalą lėtai pylė į 100 g aliuminio oksidą pavyzdį.

30 Po mirkymo medžiagą koncentravo džiovinimu, kalcio-
navimu ir redukavimu tokiose pat sąlygose, kurios jau aprašytos 1 pavyzdyje.

Gautas tokios cheminės sudėties katalizatorius: 1 sv. % Pt 0,6 sv. % Sn 0,02 sv. % Cl^- ; 98,39 sv. % Al_2O_3 .

35 Katalizatorių išbandė propano dehidrogenizacijai pseudo-skysto sluoksnio reaktoriuje pagal 1 pavyzdžio procedūrą.

Rezultatai parodyti 1 ir 2 lentelėse.

5 pavyzdys

5 Palyginamasis pavyzdys

10 Tokio pat aliuminio oksido, kuris panaudotas 4 pavyzdyje, pavyzdys buvo sumaišytas su kalcio oksidu, panaudojant silicio rūgšties sudėtingus esterius pagal tokią procedūrą.

100 g aliuminio oksido buvo patalpinta į kvarcinį reaktorių, įmontuotą kaitinimo krosnies viduje.

15 Iš įvardinto kvarcinio reaktoriaus apačios per paskirstytoją buvo pučiamas azotas tokiu greičiu, kad reaktoriaus viduje linijinis greitis būtų maždaug 2 m/sec ir būtų sukurta medžiagos fliuilizacija. Iš reaktoriaus viršaus lašeliniu būdu buvo paduodamas spiritinis
20 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ tirpalas, gautas ištirpinus 34 g ortosilikato 43-se cm^3 etilo spirito, be to, pastoviai buvo palaikoma medžiagos kambario temperatūra.

25 Sulašinus visą tirpalą, medžiaga buvo pradėta palaipsniui šildyti iki 550°C . Pasiekus šią temperatūrą, nutraukė azoto padavimą, ir medžiaga 2 h buvo kalcionuojama oro srovėje.

30 Gautas produktas turėjo toki cheminį sąstatą: 11,5 sv. % SiO_2 ; 88,5 sv. % Al_2O_3 , paviršiaus plotas $245 \text{ m}^2/\text{g}$ ir bendras poringumas $0,7 \text{ m}^3/\text{g}$.

35 100 g tokios medžiagos sumirkė tokiu pat kiekiu, kuris panaudotas 1 pavyzdyje, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ir heksachlorplatininės rūgšties, pagal procedūrą, kuri jau žinoma, ruošiant katalizatorių.

Katalizatorių išbandė propano dehidrogenizacijai pagal schemą, aprašytą 1 pavyzdyje.

6 pavyzdys

100 g silicio oksido, kurio granulometrinis sąstatas mažiau nei 30 μm , paviršiaus plotas 250 cm^2/g ir bendras poringumas 0,6 cm^3/g , buvo sumirkytas spiritinginiu tirpalu, gautu ištirpinus 7,2 g tetraetilortotitanato 53-se cm^3 etilo spirito, pagal procedūrą, aprašytą 5 pavyzdyje. Gautą po kalcionavimo 550°C temperatūroje produktą, turintį 2,5 % TiO_2 , sumirkė tirpalu, parūgštintu druskos rūgštimi ir turinčiu tokius $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ir H_2PtCl_6 kiekius, kad gale būtų gautas produktas, turintis 1 sv. % Pt : 0,6 sv. % Sn 2,45 sv. % TiO_2 ir 95,93 sv. % Al_2O_3 ir 0,01 sv. % Cl^- .

Sumirkymo ir aktyvacijos schema tokia pat, kaip ir aukščiau aprašytuose pavyzdžiuose.

Galutinai katalizatorių išbandė propano dehidrogenizacijai pagal 1 pavyzdžio schemą. Gauti rezultatai pateikti 1 lentelėje.

7 pavyzdys

Palyginamasis pavyzdys

100 g silicio oksido, kurio granulometrinis sąstatas mažiau nei 30 μm , paviršiaus plotas 250 cm^2/g ir bendras poringumas 0,6 cm^3/g , buvo sumirkytas vandeniniu tirpalu, parūgštintu chloro rūgštimi ir turinčiu $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ir heksachlorplatininę rūgštį (tokiais pat kiekiais, kaip 1 pavyzdyje), po to sumirkytas silicio oksidas buvo džiovinamas, kalcionuojamas ir redukuojamas pagal tokią pat procedūrą, kuri jau aprašyta 1 pavyzdyje.

Gautas katalizatorius, turintis toki cheminį sąstatą:

1 sv. % Pt 0,6 sv. % Sn 0,02 sv. % Cl^- ; 98,38 sv. % SiO_2 ;

5

paviršiaus plotas 245 m^2/g ir bendras poringumas 0,55 cm^3/g .

10

Galutinai katalizatorių išbandė propano dehidrogenizacijai pagal 1 pavyzdžio schemą. Gauti rezultatai pateikti 1 lentelėje.

1 lentelė

Katalizatorius Pavyzdžio Nr.	Konversija %	Selektyvumas sv. %	Išeiga sv. %	Pt % kataliti- niame sluoksnyje
1	40	90	36	0,06
2	46	76	35	0,06
3	37	87	32	0,06
4	18	84	15	0,06
5	34	85	29	0,06
6	39	88	34	0,06
7	38	84	33	0,06

15

2 lentelė

Išeinant iš reaktoriaus $T = 500^\circ\text{C}$

20

Tūrinis greitis (GHSV) = 400 g^{-1}

Katalizatorius praskiestas α -aliuminio okside, jo santykis su α -aliuminio oksidu 0,06 pagal svorį

	1% Pt+0,6% Sn/Al ₂ O ₃ moliniai %	1% Pt+0,6% Sn/titansilikalito moliniai %
H ₂	13,98	29,41
CH ₄	0,52	0,99
CO	0,12	0,08
CO ₂	nėra	nėra
C ₂ H ₅	0,15	0,68
C ₂ H ₄	0,36	0,15
C ₃ H ₈	70,06	41,58
C ₃ H ₆	12,47	25,58
izo-C ₄ H ₁₀	0,12	0,02
n - C ₄ H ₁₀	nėra	nėra
Σ C ₄ -	0,21	0,07
koksas	1,99	1,62
sunkieji	0,02	0,02

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Katalitinė kompozicija C_2-C_5 parafinų dehidrogenizacijai, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad į jos
5 sudėti įeina:

- platina nuo 0,01 iki 3 svorio %,

10 - esant reikalui alavas nuo 0 iki 1,5 svorio %, - nešėjas, parinktas iš:aliuminio oksido titanato, silicio oksido titanato ir/arba titan-silikato, kur titano kiekis nešėjuje yra intervale nuo 0,05 iki 3 svorio %.

15 2. Kompozicija pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad titano kiekis katalitiniame nešėjuje yra intervale nuo 1 iki 2 svorio %.

20 3. C_2-C_5 parafinų dehidrogenizacijos būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad parafinus patalpina į reaktorių, kuriame katalizatoriumi naudoja katalitinę kompoziciją pagal 1 punktą.

25 4. Būdas pagal 3 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad temperatūra yra intervale nuo 500 iki 700°C, slėgis yra intervale nuo 1 iki 2 kg/cm² (98-196 kPa), tūrinis greitis (GHSV) yra intervale nuo 100 iki 10 000 h⁻¹.

30