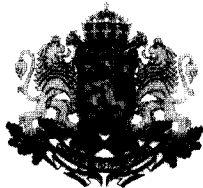


РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ



(19) BG

(11) 96675A
(51) C07C 5/393

ЗАЯВКА ЗА ПАТЕНТ
ЗА
ИЗОБРЕТЕНИЕ

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

<p>(21) Заявителски № 96675 (22) Заявено на 22.07.1992 (24) Начало на действие на патента от:</p> <p style="text-align: center;">Приоритетни данни</p> <table><tr><td>469648</td><td>24.01.1990</td><td>US</td></tr><tr><td>(31) 469650</td><td>(32) 24.01.1990</td><td>(33) US</td></tr><tr><td>469651</td><td>24.01.1990</td><td>US</td></tr></table> <p>(41) Публикувана заявка в бюлетин № 101 24.12.1993 (45) Отпечатано на (46) Публикувано в бюлетин № на (56) Информационни източници:</p> <p>(62) Разделена заявка от рег. №</p>	469648	24.01.1990	US	(31) 469650	(32) 24.01.1990	(33) US	469651	24.01.1990	US	<p>(71) Заявител(и): MOBIL OIL CORPORATION , , 22037 FAIRFAX , 3225 GALLOWS ROAD VIRGINIA (US) ; (72) Изобретател(и): CHU , CYNTHIA T . , PRINCETON,NJ (US) ; HUSS , ALBIN J . , CHADDS FORD,PA (US) ; DEGNAN , THOMAS F . , YARDLEY,PA (US) ; KIRKER , GARRY W . , SWELL,NJ (US) ; DEL ROSSI , KENNETH J . , MANTUA,NJ (US) ; MARLER , DAVID O . , DEPTFORD,NJ (US) ; DESSAU , RALPH M . , EDISON,NJ (US) ; PARTRIDGE , RANDALL D . , WEST TRENTON,NJ (US) ; HUH , BILLY K . , LAWRENCEVILLE,NJ (US) ; (74) Представител по индустриална собственост: Фани Владимирова Божинова , 1000 София , п.к.728</p> <p>(86) № на PCT заявка: PCT/ US90/0 / 2027 , 09.04.1990 (87) № и дата на PCT публикация: 91/114 / 16 , 08.08.1991</p>
469648	24.01.1990	US								
(31) 469650	(32) 24.01.1990	(33) US								
469651	24.01.1990	US								

(54) МЕТОД ЗА ДЕХИДРОГЕНИРАНЕ/ДЕХИДРОЦИКЛИЗИРАНЕ НА АЛИФАТНИ
СЪЕДИНЕНИЯ 12 претенции , 0

12 претенции , 0

BG 96675A

96645/PI

230/92

МЕТОД ЗА ДЕХИДРОГЕНИРАНЕ/ДЕХИДРИРАНЕ СЪС
ЗАТВАРЯНЕ НА ПРЪСТЕНА НА АЛИФАТНИ СЪЕДИНЕНИЯ

Настоящото изобретение се отнася за метод за дехидрогениране и/или дехидриране със затваряне на пръстена на изходен материал, съдържащ C_2 до C_{12} алифатни въглеводороди, например, Удекс /Udex/ рафинат, в частност за получаване на ароматични съединения или смес на ароматични съединения и олефини в присъствието на цеолит като катализатор.

Цеолитните материали, както естествените, така и синтетичните, както е известно притежават каталитични свойства за различни видове въглеводородни преобразувания. Някои цеолитни материали са подредени, поръзени кристални алуминосиликати, които имат определена кристална структура, съгласно рентгеновата дифракция, в която структура има голям брой малки кухини, които могат да бъдат взаимосвързани от редица още по-малки ка-

нали или пори. Тези кухини и пори са еднакви по размер при някои специални цеолитни материали. Тъй като размерите на тези пори са такива, че позволяват адсорбирането на молекули с определен размер и отхвърлят онези, които имат по-големи размери, тези материали са известни като "сити за молекули" и се използват по най-различни начини, които позволяват прилагането на тези свойства. Такива молекулни сита, както естествените, така и синтетичните, включват голямо разнообразие от положителен йон-съдържащи кристални силикати. Тези силикати могат да бъдат описани като устойчива три-измерна рамка на SiO_4 и окис на елемент от 11А Група от Периодичната Таблица, например AlO_4 , в която тетраедрите са напречно свързани посредством разделяне на кислородни атоми, при което съотношението на общия брой елемент от 11А Група, например алуминий³⁺ и силициев атоми към кислородните атоми е 1:2. Електровалентността на тетраедрите, съдържащи елемента на 11А Група, например, алуминий, се балансира посредством включването в кристала на катион, например катион на алкален метал или катион на алкалоземан метал. Това може да бъде изразено чрез съотношение, при което съотношението на елемента от 11А Група, например алуминий, към броя на различните катиони като $\text{Ca}/2$, $\text{Sr}/2$, Na , K или 1^+ е равно на единица. Един вид катион може да бъде обменен или изцяло или частично с друг вид катион с помощта на конвенционалната методика за йонобмен. Със средствата на такъв катионен обмен става възможно разнообразяването на свойствата на даден силикат посредством подходящ избор на катиона.

Досегашни те методики в тази област доведоха до образуването на голямо разнообразие на синтетични цеолити. Много от тези цеолити се обозначават чрез буква или други подходящи сим-

воли, както илюстрират цеолит /1/, цеолит X /2/, цеолит Y /3/, цеолит ZK-5 /4/, цеолит ZK-4 /5/, цеолит ZSM-5 /6/, цеолит ZSM-11 /7/, цеолит ZSM-12 /8/, цеолит ZSM-20 /9/, цеолит ZSM-35 /10/, и цеолит ZSM-23 /11/.

Често съотношението $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ на даден цеолит е различно. Например, цеолит X може да бъде синтезиран при съотношение на $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ както 2 към 3; цеолит Y при съотношение съответно 3 към 6. При някои цеолити горната граница на съотношението $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ е неограничено. Един такъв пример е ZSM-5, при който съотношението силициев двуокис/алуминиев триокис е най-малко 5 и повече до границите на сегашните методи за аналитично измерване. В /12/ е представен поръсен кристален силикат, получен от реакционна смес, която не съдържа нарочно добавения алумокис съгласно предписанието и чиято дифракционна рентгенограма показва характеристики на ZSM-5. /13/, /14/ и /15/ описват кристални силикати със различно съдържание на алумокис и метал.

В миналото цеолитите са използвани за получаването на ароматични въглеводороди от алифатни въглеводороди. Например, /16/ представя метод за превръщането на парафинов изходен материал с помощта на цеолити като ZSM-5, при което се получава разнообразие от въглеводородни продукти. Химията на това преобразуване е изключително сложна. В частност, осъществяват се редица едновременни и понякога конкуриращи се реакции, при които се получават различни продукти, които на свой ред могат да реагират и образуват други продукти. Тези възможни реакции включват крекинг на парафини, ароматизиране на олефини, алкилиране и дезалкилиране на ароматични съединения. Продуктите, **получени от преобразуването на C_5^+ парафинов изходен материал**

върху ZSM-5 включват C_6-C_8 ароматични, C_2-C_4 олефини, C_9+ ароматични и C_1-C_3 парафини. Сред тези продукти най-желаните са C_6-C_8 ароматични и C_2-C_4 олефини. C_6-C_8 ароматичните, например, бензол, толуол, ксилол и етилбензол, наричани още с общото название ВТХ, са ценни органични химични препарати, които могат да бъдат използвани по най-различни начини. Тъй като ВТХ има висока октанова стойност, то ВТХ може да бъде използван като високооктанов материал за получаването на високооктанов бензин. C_2-C_4 олефините, например, етилен, пропилен, и бутен са също ценни органични химични препарати, които могат да бъдат използвани за получаването на полимери. В противоположност на това, C_1-C_3 парафините, например, метан, етан и пропан, по-специално когато са смесени, са по-малко ценни химични препарати и обикновено се използват да гориво.

Съгласно /17/, C_{6-10} въглеводородите претърпяват дехидриране със затваряне на пръстена до бензол и алкилбензоли в присъствието на литий, натрий или калий, цеолит X или цеолит U или фаудазит, импрегниран с от 0.3 до 1.4 процента платина.

/18/ описва ароматизирането на изходен материал, съдържащ C_{2-4} парафини и/или олефини в отсъствието на добавен водород и при използване на ZSM-5 като катализатор.

Съгласно /19/, ароматизирането на въглеводороди се постига с помощта на рений-обменен ZSM-5.

Съгласно метода от /20/ алифатните нафти са повишени до продукти със повишено ароматично съдържание. Методът включва използването на цеолитен катализатор като ZSM-5, в който се инкорпорират един или повече метали, например цинк или кадмий, които увеличават действието на ароматизиране на цеолита.

При метода, описан в /21/, леките чисти нафти и подобните

5.

смеси се превръщат във висши ароматни смеси, главно бензол, с помощта на цеолит с междинен размер на порите и съдържащ метал от У111 Група, например ZSM-5, който е значително освободен от киселинност посредством обработката му със съединение на алкален метал, например натриева основа .

Газообразни изходни материали, съдържащи етан, се преобразуват до смес на бензол, толуол и ксилол /"БТК"/, съгласно метода от /22/, с помощта на галий-съдържащ цеолит, например ZSM-5. Подобен катализатор, съдържащ още торий, се описва в /23/.

/24/ описва метод за дехидриране със затваряне на пръстена на алкани с помощта на катализатор, който е цеолит с широки пори и съдържащ метал от У111 Група и съдържащ още алкално земен метал, например цеолит X, Y или L, съдържащ платина и/или барий.

Съгласно метода, описан в /25/, C_2 до C_{12} алифатни въглеводороди се преобразуват до ароматни върху цеолитен катализатор, например ZSM-5, който е активиран с цинк.

Съгласно настоящото изобретение се осигурява метод за дехидрогениране и/или дихидриране със затваряне на пръстена на изходен материал, съдържащ най-малко C_2-C_{12} алифатен въглерод, който включва свързване на изходния материал с катализатора за преобразуване, съдържащ синтетичен поръзен кристален цеолит, който, в калцинираната си форма, има дифракционна рентгенограма, включваща стойностите, изброени в Таблица 1 по-долу:

ТАБЛИЦА 1

Междуплоскостно d-разстояние/Å/ Относителна интензивност I/I₀
x 100

30.0 ± 2.2

W-M

12.36 ± 0.4	M-VS
11.03 ± 0.2	M-S
8.83 ± 0.14	M-VS
6.18 ± 0.12	M-VS
6.00 ± 0.10	W-M
4.06 ± 0.07	W-S
3.91 ± 0.07	M-VS
3.42 ± 0.06	S

В частност, калцинираната форма може да бъде характеризирана от дифракционна рентгенограма, включваща следните стойности:

ТАБЛИЦА 11

Междуплоскостно d -разстояние/А/ Относителна интензивност I/I_0
x 100

30.0 ± 2.2	W-M
22.1 ± 1.5	W
12.36 ± 0.4	M-VS
11.03 ± 0.2	M-S
8.83 ± 0.14	M-VS
6.86 ± 0.14	W-M
6.18 ± 0.12	M-VS
6.00 ± 0.10	W-M
5.54 ± 0.10	W-M
4.92 ± 0.09	W
4.64 ± 0.08	W
4.41 ± 0.08	W-M
4.25 ± 0.08	W
4.10 ± 0.07	W-S
4.06 ± 0.07	W-S
3.91 ± 0.07	M-VS

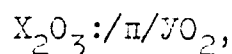
3.75 ± 0.06	W-M
3.56 ± 0.06	W-M
3.42 ± 0.06	VS
3.30 ± 0.05	W-M
3.20 ± 0.05	W-M
3.14 ± 0.05	W-M
3.07 ± 0.05	W
2.99 ± 0.05	W
2.82 ± 0.05	W
2.78 ± 0.05	W
2.68 ± 0.05	W
2.59 ± 0.05	W

Тези стойности са определени съгласно стандартна методика. Лъчеизпускането е K-алфа дублет на мед и се използва дифрактомер, снабден със сцинтилационен брояч и свързан с компютър. Пиковите, 1, и положенията като функция на 2 тета, където тета е ъгълът на Браг, се определят с помощта на алгоритми на компютъра, свързан с дифрактомера. От това се определят относителните интензивности, $100 I/I_0$, където I_0 е интензивността на най-силната стойност или връх, а $d / \text{obs/}$ е междуплоскостното разстояние в Ангстрьом единици $/\text{A/}$, съответстващи на записаните стойности. В Таблицы 1 и 11 относителните интензивности са в смисъла на символите W = слаба, M = средна, S = силна и VS = много силна. В смисъла на интензивността те могат да бъдат най-общо обобщени както следва:

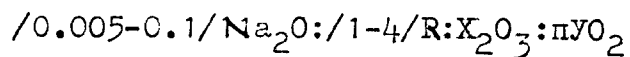
$$\begin{aligned} W &= 0 - 20 \\ M &= 20 - 40 \\ S &= 40 - 60 \\ VS &= 60 - 100 \end{aligned}$$

Трябва да се разбира, че тези дифракционни рентгенограми са характерни за всички видове цеолит. Натриевата форма, както и други катионни форми разкриват по същество същия модел със съвсем незначителни изменения в междуплоскостното разстояние и в относителната интензивност. Други малки разлики могат да се появят в зависимост от У до Х, например, силиция до алуминия, моларното съотношение на отделната проба, както и степента на термична обработка.

Използваният в качеството на катализатор цеолит съгласно метода на настоящото изобретение обикновено има състав, който има моларно съотношение:



при което Х е тривалентен елемент като алуминий, бор, желязо и/или галий, за предпочитане е да е алуминий, У е четиривалентен елемент като силиций и/или германий, за предпочитане е да е силиций, а п е най-малко 10, обикновено от 10 до 150, по-често от 10 до 60, а най-добре от 20 до 40. При аз-синтезирана форма цеолитът има формула, върху бузвадна база и съотношение на мол окиси kx на мол YO_2 , както следва



при което R е органично вещество. Компонентите Na и R са свързани с цеолита в резултат на присъствието им по време на кристализацията и се отстраняват лесно с конвенционалните методи на след-кристализация.

Използваният тук цеолит е термично устойчив и има голяма повърхностна площ /по-голяма от $400 \text{ m}^2/\text{гм}$ съгласно теста на ВЕТ -Бруенауер, Еммет и Теллер/ и обикновено има голям сорбционен капацитет в сравнение с подобни кристални структури. В частност, цеолитът показва Равновесни Адсорбционни стойности, кои-

то са по-големи от 4.5 тегловни процента, обикновено по-големи от 7 тегловни процента за циклохексанова пара, по-големи от 10 тегловни процента за п-хексанова пара и обикновено по-големи от 10 тегловни процента за водна пара. Както се вижда от горепосочената формула, настоящото е синтезирано почти свободно от натриеви катиони. Ето защо, то може да бъде използвано като катализатор с кисела активност без обменен стадий. До необходимата ~~ка~~ степен, обаче, оригиналните натриеви катиони на а-синтезирания материал могат да бъдат заместени съгласно добре известните в тази област методики, най-малко частично, посредством йонен обмен с други катиони. Предпочитани заместващи катиони включват метални йони, водородни йони, водороден предшественик, например амониеви йони и техните смеси. Особено предпочитани катиони са онези, които влияят на активността на катализатора на конверсионния процес, за който се говори тук. Те включват водород, редки земни метали и металите от 11A, 111A, 1УА, 1В, 11В, 111В, 1УВ и У111 Група от Периодичната Таблица на елементите.

Преди да се използва като катализатор тук цеолитът трябва да бъде подложен на термична обработка, за да се отстрани част или вскичко от органичната съставка, която присъства в него.

Използваният тук цеолитен катализатор може също да бъде използван в интимна комбинация с хидриращ компонент като волфрам, ванадий, молибден, рений, никел, кобалт, хром, манган или благороден метал като платина или паладий, където е необходимо осъществяването на хидриране-деhidриране. Такъв компонент може да бъде въведен в катализаторния състав посредством съвместна кристализация, обменен в състава до степанта, в която елемент от 111A Група, например алуминий, е в структурата, импрегниран в състава или физически смесен с него до получаването на интимна

Такъв компонент може да бъде импрегниран във или върху цеолита, какъвто, например, е случаят с платината, при който цеолитът се обработва с разтвор, съдържащ платинов метал-съдържащ йон. Така, подходящите платинови съединения за тази цел включват хлорплатинова киселина, тетрахлорхлатинат и различни съединения, съдържащи комплекса платинов амин.

Преди употребата му съгласно метода от настоящото изобретение цеолитът трябва да бъде дехидратиран, най-малкото частично. Това може да бъде направено посредством нагряването на цеолита до температура в границите от 200°C до 595°C във въздушна атмосфера и азотна газова среда с атмосферно налягане, вакуумно налягане и свръх налягане в продължение на между 30 минути и 48 часа. Дехидратацията може да се осъществи също при стайна температура и посредством поставянето на кристалния материал във вакуум, но за да се постигне ~~необходимото~~ ^{необходимото} количество дехидратация е необходим по-дълъг период от време.

Използваният в настоящото изобретение цеолит може да бъде получен от реакционна смес, която съдържа източници на алкален или алкалоземен метал /M/, например натриев или калиев катион, окис на тривалентен елемент X, например алуминий, окис на тетравалентен елемент Y, например силиций, органичен/R/ насочващ елемент във вид на хексаметиленмин и вода, при което посочената реакционна смес има състав, в условията на малярни съотношения на окиси, в границите на следните рамки:

<u>Реагенти</u>	<u>Полезно</u>	<u>Предпочитано</u>
$\text{Y}_2\text{O}_3/\text{X}_2\text{O}_3$	10 - 60	10 - 40
$\text{H}_2\text{O}/\text{Y}_2\text{O}_3$	5 - 100	10 - 50
$\text{OH}^-/\text{Y}_2\text{O}_3$	0.01 - 1.0	0.1 - 0.5
$\text{M}/\text{Y}_2\text{O}_3$	0.01 - 2.0	0.1 - 1.0

и се извличат.

Кристализацията се улеснява от присъствието на най-малко 0.01 процент, по-добре 0.10 процента, а най-добре 1 процент зародишни кристали на базата на общото тегло от кристалния продукт.

Преди да бъде използван съгласно метода от настоящото изобретение цеолитът за предпочитане се смесва с друг материал, който е устойчив на температурите и други условия от метода на настоящото изобретение. Такива материали включват активни и неактивни материали и синтетични или естествени цеолити, както и неорганични материали като глини, силициев двуокис и/или метални окиси като алуминис. Двуалуминиевият триокис може да бъде естествен или във вид на желатинови утайки или гелове, внимателно смеси на силициев двуокис и метални окиси. Употребата на материал заедно с незабавно действащия цеолит, т.е. смесен с него или присъстващ по време на синтеза му, което само по-себе си е каталитично активно може да промени конверсията и/или селективността на катализатора. Неактивните материали са подходящи като разредители, които да контролират количеството конверсия, така че продуктите се получават икономично и без използването на други средства за контрол на скоростта на реакцията. Тези материали могат да бъдат инкорпорирани в естествено съществуващи глини, например бентонит и каолин, при което се подобрява якостта на катализатора в условията на технологичния процес на работа. Посочените материали, т.е. глини, окиси и т.н., действат като свързватели за катализатора. Желателно е да се осигури катализатор със добра сила на якост, защото при технологична употреба е желателно да се предотврати натрошаването на катализатора на дребни частици материал.

свързватели от глина се използват обикновено само за целите на подобряване силата на якост на катализатора.

Естествено съществуващите глини, които могат да бъдат примесени с настоящите кристали включват монтморилонит и каолин, чиито семейства включват суббентонитите и каолините, известни като Дикси-, Макнами-, Джорджиа- и Флорида-глини или други, в които основната минерална съставна част е халоизит, каолинит, дикит, накрит или анаусит. Таква глини могат да бъдат използвани в сурово състояние, както са първоначално добити или първо се подлагат на калциране, киселинна обработка или химическа модификация. Свързвателите, които са полезни за примесването им със цеолита включват също неорганични окиси, преди всичко алумоокис.

В допълнение към посочените материали, настоящият цеолит може да бъде примесен с поръзна основна маса като ~~силициев~~ алуминосиликат, магнезиев силикат, циркониев силикат, ториев силикат, берилиев силикат, титанов силикат, както и трикомпонентни състави като алуминоториев силикат, алуминоциркониев силикат, алуминомагнезиев силикат и магнезиев-циркониев силикат. Би било едно предимство, ако се осигури най-малко част от горепосочените основни материали да бъдат в колоиден вид, с което да се улесни екструдирването на свързания катализаторен компонент/и.

Относителните пропорции на цеолита и неорганичната окисна основна маса варират в широки граници, като кристалното съдържание е в рамките на от 1 до 90 тегловни процента, по-често - особено когато сместа се приготвя във вид на перли, в границите от 2 до 80 тегловни процента от сместа.

Устойчивостта на катализатора от изобретението може да бъде увеличена чрез обработване с пряка пара, което се извър-

по конвенционален начин посредством контактирането на цеолита с 5-100% пара при температура най-малко 300°C /за предпочитане $300-650^{\circ}\text{C}$ / в продължение най-малко на 1 час /за предпочитане 1-200 часа/ при налягане 101-2,500 кРа. В едно по-специално изпълнение, катализаторът може да бъде направен така, че да претърпи обработване с пряка пара със 75-100% пара при температура $315^{\circ}-500^{\circ}\text{C}$ и атмосферно налягане в продължение на 2-25 часа.

Изходният поток за метода от настоящото изобретение съдържа най-малко 20 тегловни процента, а за предпочитане е 50 тегловни процента, от най-малко един алифатен въглеводород, съдържащ 2 до 12 въглеродни атома. Въглеводородът може да бъде правоверижен, отвореноверижен или цикличен и може да бъде наситен или ненаситен. Таквива въглеводороди включват етан, пропан, пропилен, ен-бутан, ен-бутени, изобутан, изобутен, правоверижни, разклоненоверижни и циклични пентани, пентени, хексани, хексени, хептани, хептени, октани, октени, нонани, нонени, декани, ундекани, дечени, ундецени, додекани и додецени. Особено полезен въглеводороден изходен материал тук е рафинат от въглеводородна смес, от която ароматичните са отстранени чрез обработка с разтвор за извличане. Примери на такива разтвори за обработка с цел екстрахиране са описани в /26/. Такъв въглеводороден изходен материал е рафината Удекс, типичният състав на който е както следва:

Състав	Тегловен процент
C_2	6.20
C_3	0.19
C_4	45.80

C_6	8.49
C_7	27.93
C_7	3.56
C_8	1.87
бензол	0.39
толуол	3.85
ЕВ	0.34
ксилол	0.39
C_9^+ ароматични	1.18

Друг подходящ изходен материал е чист нефт, бензинова фракция, получена при термичен крекинг или бензинова фракция, получена при крекинг във водородна среда или всяка друга нафта, съдържаща един или повече C_2-C_{12} парафини. Нафтите имат точка на кипене в температурни граници до $400^{\circ}F$ / $204^{\circ}C$ / с леки бензинови фракции с точка на кипене в температурните граници от 80 до $250^{\circ}F$ / 27 до $120^{\circ}C$ /.

Методът за въглеродородна конверсия от настоящото изобретение се осъществява чрез свързване на изходния материал с горепосочения цеолит в реакционна зона, като например, неподвижен или флуидизиран слой на катализаторния състав при ефективни условия на конверсия. При типично изпълнение на метода от настоящото изобретение потокът на изходния материал се подава в реакционната зона при температура в границите на $516^{\circ}C$ / $900^{\circ}F$ / до $750^{\circ}C$ / $1400^{\circ}F$ /, налягането е в границите на от атмосферно до 2860 kPa / 400 psi/ и пространствена скорост на течността на час / HSV / от 0.1 до 100 . За предпочитане е температурата да бъде 400 до $680^{\circ}C$ / $750-1250^{\circ}F$ /, а най-добре е $450-590^{\circ}C$ / $800-1100^{\circ}F$ /, налягането е $445-1825$ kPa / $50-250$ psi/ и HSV е $0.5-5$.

Изборността на катализатора от изобретението по отношение на ароматните изглежда се влияе от киселинната активност на цеолита. Една мярка за киселинната активност е стойността алфа, която е приблизителна индикация, за каталитичната крекинг активност на цеолита в сравнение с тази на стандартния катализатор. Стойността алфа изразява сравнителната скоростна константа /скоростта на нормална конверсия на хексан на обем катализатор за единица време/, сравнен със силициев-алумоокис крекинг катализатор, който се приема, че има стойност Алфа единица /скоростна константа = 0.015 сек⁻¹/. Тестът за измерване на стойността алфа, която се използва тук, е описан в /27/.

Така, в едно първо изпълнение на настоящото изобретение, използваният цеолит има стойност алфа, която не превишава 150. За предпочитане е стойността алфа на цеолита да не превишава 50, а най-добре е да не превишава 10. Цеолитът от първото изпълнение, обаче, трябва да притежава известна киселинност, така че когато 1 гм от готовия цеолитен катализатор се суспендира в 100 мл вода рН да е ~~и~~ по-малко от 8 и за предпочитане по-малко от 7.

Получаването на цеолит с такава ниска стойност Алфа може да бъде постигнато посредством разнообразни методики, включително /а/ синтезиране на цеолита с висок коефициент силициев двуокис/алумоокис, /б/ обработване с пряка пара, в/в/ обработване с пряка пара, следвано от дезалуминация, /г/ заместване на алуминия с други видове тривалентен метал, например бор. В случая с обработването с пряка пара цеолитът може да бъде подложен на парата при повишени температури в границите на 260 до 650°C /500-1200°F/, най-добре 400 до 540°C /750 до 1000°F/.

Тази обработка може да бъде постигната в атмосфера от 100% па-

ра или в атмосфера, състояща се от пара и газ, който е по същество инертен към цеолита. Подобна обработка може да бъде постигната при по-ниски температури с използване на повишено налягане, например при 180 до 370°C /350 до 700°F/ и от 1000 до 20200 kPa /10 до 200 атмосфери/. Отделни подробности от няколко методики за обработване с пряка пара могат да бъдат намерени в /28/, /29/ и /30/.

Освен това, или в допълнение към всяка от посочените методики, киселинността на цеолита може да бъде намалена чрез обработка с основен материал, например хидроокис или сол с основен характер на алкален метал или алкалоземен метал като натриева основа, натриев карбонат, натриев бикарбонат, натриев нитрат, калиева основа, калиев карбонат, калциева основа, калциев карбонат, бариева основа, и бариев карбонат.

В едно второ изпълнение на настоящото изобретение използваният цеолит е такъв, че по същество не проявява киселинна активност. Изразът "по същество не-кисел" се отнася до готовия вид на катализатора, т.е. цеолит, включващ компонент на видовете метали от У111 Група /упоменат тук и по-нататък/ както и всякакъв свързващ компонент по избор, при което рН е най-малко 8, за предпочитане най-малко 9, съгласно измерването, направено когато 1 мгм от катализатора е суспендиран в 100 мл вода. Казано със функционални или каталитични термини, изразът "по същество не-кисел" се отнася до вид на цеолита, който когато се използва за да катализира конверсия със дехидриране със затваряне на пръстена на ен-октан в ксилоли, произвежда количество о-ксилоли, което превишава равновесното количество на о-ксилол в избраните за преобразуването условия.

По същество не-кисел вид на използвания тук цеолит може

да се получи посредством намаляване на киселото съдържание на цеолита чрез йонен обмен с катиони от Група 1А и/или 11А, за предпочитане след включване на видовете метали от У111 Група. Подходящи източници на катиони от Група 1А и Група 11А включват хидроокиса или солите с основен характер на алкални метали или алкалоземни метали като натриева основа, натриев карбонат, натриев бикарбонат, калиева основа, калиев карбонат, калциева основа, калциев карбонат, бариева основа, бариев карбонат и цезиева основа.

При гореописаните първо и второ изпълнение, при които се използва съответно цеолит с ниска киселинност и по същество не-кисел цеолит, е необходимо окончателният катализатор да съдържа най-малко един вид метал от Група У111. Изразът "видове метал от У111 Група", използван тук, означава металът сам по себе си, например, платина, паладий, иридий, рений и родий; комбинации на тези метали и техните съединения. Предпочитаните метали са платина и паладий, а от тях платината е най-предпочитана. Метален компонент от У111 Група може да бъде физично и/или химично свързан със цеолита и/или с всеки свързвател или основен материал, с който цеолитът може да бъде съставен. Например, металните видове от У111 Група могат да бъдат импрегнирани в цеолита след като са образувани или металът може да бъде включен в реакционната смес от която се образува цеолита. Например, в случая с платината, цеолитът може да бъде обработен със разтвор, съдържащ йон, съдържащ платинов метал. Така, подходящите платинови съединения за тази цел включват хлорплатинова киселина, платинов хлорид, и всеки от разнообразните съединения, съдържащи комплекс на платинов амин. Количеството метал от У111 Група, който присъства в цеолита, може да вари-

ра от 0.01 до 5.0 тегловни процента, за предпочитане от 0.1 до 2.0 тегловни процента, а най-добре от 0.2 до 1.0 тегловни процента от цеолита.

С цел да се увеличи още повече избирателността, цеолитите с ниска и никаква киселинност, съответно от първото и второто изпълнение, могат да бъдат по-нататък свързани с един или повече видове елементи като калай, индий, талий, олово и/или сира.

Изобретението сега ще бъде по-подробно описано на основата на следните Примери и съпровождащите ги ~~таблицы~~ ^{Графики}, в които:

Графиките 1-5 са дифракционни рентгенограми на калцинирани кристални продукти от Примерите 1,3,4,5 и 7 съответно; и

Графиките 6-8 са графично представяне на данните от работата на метода по отношение на метода от настоящото изобретение за преобразуване на алифатните въглеводороди.

В примерите, освен ако не е посочено другояче, всички части са тегловни. Винаги когато се посочват сорбционни данни за сравнение на сорбционния капацитет на вода, циклохексан и/или ен-хексан, те са стойности на Равновесна адсорбция, определени както следва:

Претеглена проба от калциниран адсорбент се поставя в контакт с необходимата чиста адсорбатна пара в адсорбционна камера, евакуира се до по-малко от 1 мм Нг и се поставя в контакт с 1.6 кРа /12 тора/ водна пара или 5.3 кРа /40 тора/ ен-хексанова или 5.3 кРа /40 тора/ циклохексанова пара, при което налягането е по-малко от парово-течното равновесно налягане на съответния адсорбат при температура 90°C. Налягането се поддържа постоянно /в границите на около \pm 0.5 мм живак/ посред-

ством подаване на адсорбатна пара, контролирана от маностат по време на адсорбционния период, който не надвишава 8 часа. Тъй като адсорбата се адсорбира от кристалния материал на цеолита, намаляването на налягането предизвиква отваряне на клапан на маностата, през който се пропуска повече адсорбатна пара в камерата, за да се възстановят горепосочените контролни налягания. Сорбцията завършва, когато промяната в налягането не е достатъчна да задвижи маностата. Увеличаването на ~~налягането~~ ^{теглото} се изчислява като адсорбционен капацитет на пробата в г/100 г от калцинирания адсорбент. Използваният от метода на настоящото изобретение цеолит винаги показва стойности на равновесна адсорбция по-големи от 10 тегловни процента за водна пара, по-големи от 4.5 тегловни процента, обикновено по-големи от 7 тегловни процента за циклохексанова пара и по-големи от 10 тегловни процента за ен-кексанова пара.

Когато се изучава стойността на Алфа се забелязва, че стойността Алфа е приблизителна индикация за каталитичната крекинг активност на катализатора в сравнение със стандартния катализатор и показва относителната скоростна константа /скоростта на нормалното преобразуване на хексан на обем катализатор на единица време/. Тя е на основата на активността на силно активен силицев двуокис-алумоокис крекинг катализатор приета като Алфа 1 /Скоростна Константа = 0.016 сек⁻¹/. Използваният тук Алфа Тест е описан в /27/.

ПРИМЕР 1

1 част натриев алуминат /43.5 процента двуалуминиев триокис, 32.2% двунатриев окис, 25.6% вода/ се разтваря в разтвор, съдържащ 1 част 50-процентен разтвор на натриева основа и 103.13 части вода. Към това се подават 4.50 части хексамети-

ленимин. Полученият разтвор се подава към 8.55 части Ултрасил, утаен, изсушен чрез пулверизиране силициев двуокис /около 90% силициев двуокис/.

Реакционната смес има следния състав, в молни съотношения:

силициев двуокис/двуалуминиев триокис	=	30.0
ОН ⁻ /силициев двуокис	=	0.18
вода/силициев двуокис	=	44.9
натрий/силициев двуокис	=	0.18
R/силициев двуокис	=	0.35

където R е хексаметиленмин.

Сместа се кристализира в реактор от нераждаема стомана с разбъркване при температура 150°C в продължение на 7 дни. Кристалният продукт се филтрира, измива се с вода и се изсушава при температура 120°C. След калциниране при температура 538°C в продължение на 20 часа, дифракционната рентгенограма съдържа основните характеристики, изброени в Таблица 111. Графика 1 показва дифракционната рентгенограма на калцинирания продукт. Измерените сорбционни капацитети на калцинирания материал са следните:

вода	15.2 тегловни процента
циклохексан	14.6 тегловни процента
ен-хексан	16.7 тегловни процента

Измерената повърхностна площ на калцинирания кристален материал е 494 м²/г.

Определеният химичен състав на некалцинирания материал е както следва:

<u>Състав</u>	<u>Тегловен процент</u>
силициев двуокис	66.9

двуалуминиев триокис	5.40
натрий	0.03
азот	2.27
остатъци	76.3
силициев двуокис/двуалуминиев триокис, моларно съотношение -	
21.1.	

ТАБЛИЦА 111

<u>Степени</u>	<u>Междуплоскостно</u>	<u>d/T_0</u>
<u>α-тета</u>	<u>d-разстояние /А/</u>	
2.80	31.55	25
4.02	21.98	10
7.10	12.45	96
7.95	11.12	47
10.00	8.85	51
12.90	6.86	11
14.34	6.18	42
14.72	6.02	15
15.90	5.57	20
17.81	4.98	5
20.20	4.40	20
20.91	4.25	5
21.59	4.12	20
21.92	4.06	13
22.67	3.92	30
23.70	3.75	13
24.97	3.57	15
25.01	3.56	20
26.00	3.43	100
26.69	3.31	14

28.52	3.13	10
29.01	3.08	5
29.71	3.01	5
31.61	2.830	5
32.21	2.779	5
33.35	2.687	5
34.61	2.592	5

ПРИМЕР 2

Порция калциниран кристален продукт от Пример 1 се подлага на Алфа тест и се установява, че стойността на Алфа е 224.

ПРИМЕР 3-5

Със съставите, посочени в Таблица У1 се подготвят три отделни реакционни смеси за синтез. Смесите се получават със натриев алуминат, натриева основа, Ултрасил, хексаметиленимин /R/ и вода. Смесите се поддържат съответно при температури 150°C, 143°C и 150°C, съответно за 7, 8 и 6 дни, в автоклави от неръждаема стомана при автогенно налягане.

Твърдите вещества се отделят от всякакви нереагирани компоненти посредством филтрация, след това се измиват, след което се изсушават при температура 120°C. Така получените кристали се анализират посредством рентгенова дифракция и анализи за сорбция, повърхностна площ и химичен анализ, като резултатите са представени в Таблица 1У и Графиките 2,3 и 4. Измерванията за сорбция и повърхностна площ са за калцинирания продукт.

ТАБЛИЦА 1У

<u>Пример</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
синтезна смес,			
молярни съотношения			

30.0 30.0 30.0

ОН ⁻ /силициев двуокис	0.18	0.18	0.18
вода/силициев двуокис	19.4	19.4	44.9
натрий/силициев двуокис	0.18	0.18	0.18
R/силициев двуокис	0.35	0.35	0.35
Състав на продукта, тегловен %			
силицев двуокис	64.3	68.5	74.5
двуалуминиев триокис	4.85	5.58	4.87
натрий	0.08	0.05	0.01
азот	2.40	2.33	2.12
остатъци	77.1	77.3	78.2
силицев двуокис/Al ₂ O ₃ , моларно съотношение	22.5	20.9	26.0
Адсорбция, тегловни проценти			
вода	14.9	13.6	14.6
циклохексан	12.5	12.2	13.6
ен-хексан	14.6	16.2	19.0
Повърхностна площ, м ² /г	481	492	487

ПРИМЕР 6

Количества от от калцинираните /538°С в продължение на 3 часа/ кристални силикатни продукти от Примерите 3,4 и 5 се подлагат на Алфа тест и се установява, че имат съответно Алфа стойности 227, 180 и 187.

ПРИМЕР 7

За да се демонстрира по-нататък получаването на настоящия цеолит, 4.49 части хексаметиленимин се подават към разтвор, съдържащ 1 част натриев алуминат, 1 част 50-процентен разтвор на натриева основа и 44.19 части вода. Към смесения разтвор се подават 8.54 части силициев двуокис Ултрасил. Смес/

та се кристализира при бъркане при температура 145°C в продължение на 59 часа и полученият продукт се измива с вода и се изсушава при температура 120°C . Дифракционната рентгенограма на кристалите на изсушения продукт е представена в Графика 5. Резултатите от анализа на химичния състав, повърхностната площ и адсорбцията на продукта са представени в Таблица У:

ТАБЛИЦА У

Състав на продукта /некалциниран/	
въглерод	12.1 тегловни процента
азот	1.98 тегловни процента
натрий	640 ppm
двуалуминиев триоксид	5.0 тегловни процента
силициев двуоксид	74.9 тегловни процента
силициев двуоксид/ Al_2O_3 , моларно съотношение	25.4
Адсорбция, тегловни проценти	
циклохексан	9.1
ен-хексан	14.9
вода	16.8
повърхностна площ, $\text{m}^2/\text{г}$	479

ПРИМЕР 8

25 г грама от твърдия кристален продукт, получен съгласно Пример 7, се калцинират в течащи азотни атмосфери при температура 538°C в продължение на 5 часа, след което следва продукване с 5% кислороден газ /баланс N_2 / за още 16 часа при температура 538°C .

Отделно 3 г проби от калцинирания материал се подлагат на йонен обмен със 100 мл разтвори /поотделно/ на 0.1N TEABr

в 1M NaCl . Всеки обмен се осъществява в условия на стайна темпе-

ратура в продължение на 24 часа и се повтаря три пъти. Обменените проби се събират чрез филтрация, измиват се с вода, за да се освободят от калида и се изсушават. Съставите на обменените проби са разположени в таблици и графики по-долу и показват обменния капацитет на настоящия кристален силикат за различните йони.

Обмен на йони	<u>TEA</u>	<u>TPA</u>	<u>1a</u>
Ионен състав, тегловни%			
натрий	0.095	0.089	0.063
азот	0.30	0.38	0.03
въглерод	2.89	3.63	-
лантан	-	-	1.04

ПРИМЕР 9

Пробата с лантанов обмен от Пример 8 се оразмерява от 14 до 25 меша и след това се калцинира въздушно при температура 538°C в продължение на 3 часа. Калцинираният материал има Алфа стойност 173.

ПРИМЕР 10

Калцинираната проба на материала с лантанов обмен от Пример 9 силно се обработва с пряка пара при температура 649°C в 100% пара в продължение на 2 часа. Обработената с пара проба има Алфа стойност 22, което показва, че цеолита има много добра устойчивост при силна хидротермична обработка.

ПРИМЕР 11

Този пример илюстрира получаването на настоящия цеолит, когато X от общата формула, супра, е бор. Борна киселина, 2.59 части, се подават към разтвор, съдържащ 1 част 45-процентен разтвор на калиева основа и 42.96 части вода. Към това се до-
 56 части силициев двуокис. Ултрасил 100 меша напълно се

хомогенизира. Въм сместа се подаваж едно количество от 8.56 части хексаметиленмин.

Реакционната смес има следния състав в моларни съотноше-
ния:

силициев двуокис/борен окис	= 6.1
ОН ⁻ /силициев двуокис	= 0.06
вода/силициев двуокис	= 19.0
калий/силициев двуокис	= 0.06
R/силициев двуокис	= 0.50

при което R е хексаметиленмин.

Смesta се кристаллизира в реактор от неръждаема стомана с разбъриване при температура 150°C в продължение на 120°C. Порция от продукта се калцинира в продължение на 6 часа при температу-
ра 540°C, като се установява, че тя има следните сорбционни ка-
пацитети:

вода /12 тора/	11.7 тегловни процента
циклохексан /40 тора/	7.5 тегловни процента
ен-хексан /40 тора/	11.4 тегловни процента

Повъркностната площ на калцинирания кристален материал се измерва /ВЕТ/ и се установява, че е 405 м²/г.

Химичният състав на некалцинирания материал се определя, като се установява, че той е следния:

азот	1.94 тегловни процента
натрий	175 ppm
калий	0.60 тегловни процента
бор	1.04 тегловни процента
двуалуминиев триокис	920 ppm
силициев двуокис	75.9 тегловни процента
остатъци	74.11 тегловни процента

силициев двуокис/ Al_2O_3 , моларно съотношение	= 1406
силициев двуокис// Al_2O_3 , моларно съотношение	= 25.8

ПРИМЕР 12

Порция от калцинирания кристален продукт от Пример 11 се обработва с NH_4Cl и отново се калцинира. Окончателният кристален продукт се подлага на Алфа тест и се установява, че има Алфа стойност 1.

ПРИМЕР 13

Този пример илюстрира друго получаване на цеолита, в която X от общата формула, супра, е бор. 2.23 части борна киселина се подават към разтвор от 1 част 50-процентен разтвор на натриево основа и 73.89 части вода. Към този разтвор се подават 15.29 части силициев двуокис H_2SiO_4 , след което се подават 6.69 части хексаметиленмин. Реакционната смес има следния състав във моларни съотношения:

силициев двуокис/борен окис	= 12.3
OH^- /силициев двуокис	0.056
вода/силициев двуокис	= 18.6
калий/силициев двуокис	= 0.556
R /силициев двуокис	= 0.30

при което R е хексаметиленмин.

Сместа се кристализира в реактор от неръждаема стомана с разбъркване при температура $300^\circ C$ в продължение на 9 дни. Кристалният продукт се филтрира, измива се с вода и се изсушава при температура $120^\circ C$. Сорбционните капацитети на калцинирания материал /6 часа при температура $540^\circ C$ / се измерват:

вода	14.4 тегловни процента
циклохексан	4.6 тегловни процента
н-хексан	14.0 тегловни процента

Измерената повърхностна площ на калцинирания кристален материал е $438 \text{ м}^2/\text{г}$.

Установява се, че химичният състав на некалцинирания материал е както следва:

Състав	Тегловни процента
азот	2.48
натрий	0.06
бор	0.83
двуалуминиев триоксид	0.50
силициев двуоксид	73.4
силициев двуоксид/ Al_2O_3 , моларно съотношение	=249
силициев двуоксид// $\text{Al}+\text{B}/2\text{O}_3$, моларно съотношение	= 28.2

ПРИМЕР 14

Порция от калцинирания кристален продукт от Пример 13 се подлага на Алфа тест и се установява, че има Алфа стойност 5.

ПРИМЕРИ 15-19 И СРАВНИТЕЛНИ ПРИМЕРИ 20-26

Примерите от 15 до 19 илюстрират преобразуването на рафината Удекс, чийто състав е посочен по-горе, върху цеолита от настоящото изобретение, при което се получава продукт във вид на смес, съдържаща значителни количества от ароматните бензол, толуол и ксилол, заедно с други ароматни и алифатни въглеводороди. Сравнителните Примери от 20 до 26 илюстрират употребата на несвързан ZSM-5 за преобразуването на същия изходен материал при същите условия.

Използваният в Примерите 15-19 цеолит се получава посредством подаване на 4.49 части хексаметиленови пари смес, съдържаща 1.00 части натриев алуминат, 1.00 части 50-процентен разтвор на натриева основа, 8.54 части Ултрасил VN3 и 44.19 части деионизирана вода. Реакционната смес се нагрява до 143°C (290°F)/

и се разбърква в автоклав при температура за кристализация. След като се постигне пълна кристализация по-голямата част от хексаметиленмина се отстранява от автоклава посредством контролирана дестилация и цеолитните кристали се отделят от останалата течност чрез филтрация, измиват се с ~~к~~идеионизирана вода и се изсушават. След това цеолитът се активира посредством калциране в азот при температура 540°C / 1000°F /, след което следва обмен на воден амониев нитрат /въздушно/ при температура 540°C / 1000°F /, присъстващ във водородната форма след N_2 / въздушното калциране, амониев обмен и второ въздушно калциране. След това цеолитът се таблетира, натрошава се до размер 50/40 меза и се зарежда в реактора за осъществяване на реакция в неподвижен слой с низходящ поток при постоянно зареждане с цеолит от 0.5 гн. Полученият по този начин катализатор има следните свойства /Таблица У1/:

ТАБЛИЦА У1

Свойства на конверсионния катализатор от изобретението

Повърхностна площ /ВЕТ/, $\text{m}^2/\text{г}$	503
силициев двуокис/двуалуминиев триокис /моларно/	27
натрий, ppm	495
Алфа	693

Сорбционни свойства, тегловни процента

вода	15.0
C_6H_6	12.5
ен- C_5	16.0
Остагъци при 1000°C , тегловни процента	99.05

Цеолитът ZSM-5, който се използва в Примерите от 20 до 26 /силициев двуокис/двуалуминиев триокис = 55/ се получава по конвенционален начин.

Реакционните условия за Примерите 15 до 26 са температура 538°C , 100 kPa /1 атм./ и 2-30 WHSV.

Анализите за конверсионните продукти от Примерите 15-26 са представени в Таблица У11 както следва:/вж. с. 32/

Графиките 6 и 7 сравняват ароматната селективност и добив съответно както за ZSM-5, така и за цеолита от настоящото изобретение. При 25 до 40% ароматизиращо преобразуване цеолитът от изобретението показва значително по-висока ароматна селективност и добив отколкото ZSM-5.

ПРИМЕРИ 27-29

Тези примери илюстрират преобразуването на ен-хексан при катализатор, съдържащ цеолита от настоящото изобретение. Цеолитът се получава посредством подаването на 4.49 части, тегловни, хексаметиленмин към смес, съдържаща 1.00 части натриев алуминат, 1.00 части 50% натриева основа, 8.54 части силициев двуокис Ултрасил VN3 и 44.19 части деионизирана вода. Реакционната смес се нагрява до температура 143°C / 290°F / и се разбърква в автоклав при температура за кристализация. След като се постигне пълна кристалинност по-голямата част от хексаметиленмина се отстранява от автоклава посредством контролирана дестилация и цеолитните кристали се отделят от останалата течност чрез филтрация, измиват се с деионизирана вода и се изсушават.

Порция от цеолитните кристали се смесва с двуалуминиев триокис, така че образувана смес е от 65 тегловни части цеолит и 35 части двуалуминиев триокис. Към тази смес се подава вода, за да се даде възможност полученият катализатор да бъде във вид на екструдати. Катализаторът се активира чрез калциниране при температура 482°C / 900°F / при азот 3v/v /мин. в продължение на три часа, след което се обработва с 50 обемни процента въздух/50 обемни процента N_2 при 3v/v /мин., също при температура

Таблица VII

Индикатор TOS, hr	Анализ на продукта, температурни % Product Analysis, wt. %											
	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	
Hydrogen	0.49	0.62	0.87	1.33	1.58	0.55	0.59	0.38	0.83	0.11	0.52	0.3
Метан	1.40	2.18	2.27	2.82	3.48	1.03	0.95	1.80	1.45	3.07	2.76	5.7
Ethane	2.58	3.82	4.00	4.59	5.60	2.20	2.17	3.58	3.06	5.87	5.22	8.4
Ethylene	3.11	3.59	3.36	2.71	2.28	3.23	3.21	4.26	3.57	4.93	4.56	8.4
Пропан	9.97	14.24	15.05	15.60	16.36	7.51	7.19	12.02	10.22	18.34	16.96	25.4
Propylene	7.95	7.54	6.43	4.48	3.39	7.76	7.77	9.33	7.77	9.59	8.92	7.3
Butanes	8.72	9.57	7.75	6.60	5.99	6.27	6.17	9.44	7.94	12.42	11.63	13.1
Butenes	4.60	4.53	3.80	2.44	2.09	4.90	4.92	5.50	4.89	4.99	5.24	4.1
Pentanes	4.97	4.15	3.46	2.40	2.01	4.92	4.87	4.98	4.60	4.37	4.49	3.3
Pentenes	1.48	1.42	1.15	0.80	0.61	1.81	1.84	1.79	1.73	1.54	1.60	1.1
Hexanes	27.43	20.30	20.44	16.16	14.37	33.74	33.63	25.27	26.17	16.08	16.12	7.9
Hexenes	2.85	2.24	1.98	2.20	1.67	0.60	0.76	0.40	0.52	-0-	-0-	0.1
Heptanes	13.27	10.22	10.05	10.79	9.02	14.72	14.90	10.32	11.26	6.57	5.73	3.3
Heptenes	0.73	0.67	0.69	1.35	1.01	0.89	0.92	0.76	0.81	-0-	-0-	0.0
Benzene	1.26	2.08	2.60	4.42	5.88	1.01	1.01	1.56	1.56	2.16	2.05	3.3
Toluene	4.43	5.90	7.07	10.28	13.28	4.61	4.61	6.25	6.46	6.13	6.95	7.7
Ethylbenzene	0.39	0.63	0.91	1.10	1.18	0.32	0.32	0.49	0.52	0.30	0.49	0.0
Xylenes	2.18	3.44	4.33	4.97	5.89	1.78	1.85	0.32	3.59	2.02	3.75	3.3
Triethylbenzenes	1.16	1.63	3.79	2.47	2.08	1.12	1.11	1.16	2.00	0.90	1.84	0.0
Триметилбензени	1.03	1.24	-0-	2.66	2.22	1.03	1.20	0.39	1.05	0.62	1.18	0.0
C ₁₀ Aromatics	1.03	1.24	-0-	2.66	2.22	1.03	1.20	0.39	1.05	0.62	1.18	0.0

482°С /900° F/. Калцинирането се довежда до край посредством повишаване на температурата до 540°С /1000° F/ при 5° F/минута и окончателно преминаване към 100% въздух /3v/v/минута и поддържайки в продължение на три часа 540°С /1000° F/.

Във всеки от Примерите преобразуването на ен-хексана се осъществява при температура 540°С, 100 кРа /атмосферно/ налягане и LHSV 0.5. Таблица У111 представя резултатите от конверсиите, а Графика 8 показва добива на ароматни по отношение на процента на преобразуване за смесените резултати.

ТАБЛИЦА У111

<u>Пример</u>	<u>27</u>	<u>28</u>	<u>29</u>
Време на потока /часове/	6	30	54
<u>Продукти:</u>			
H ₂	0.67	0.58	0.55
метан	3.97	3.24	3.71
етан	12.34	11.38	12.68
пропан	24.84	23.97	27.08
бутани	11.05	9.27	8.90
пентани	1.52	1.04	0.93
ен-хексан	7.24	5.44	6.81
C ₆ + P+O	1.29	2.51	2.75
етилен	4.42	4.63	4.72
пропилен	7.48	8.90	7.16
C ₄ олефини	4.51	7.07	5.61
C ₅ олефини	1.32	2.44	2.35
бензол	2.30	2.55	2.52
толуол	5.31	4.88	4.25
A ₈	4.65	5.15	4.86
A ₉ +	7.09	6.95	5.12

ароматна селективност 54.25 57.19 50.54

ПРИМЕР 30

Този пример илюстрира употребата на настоящия цеолит за преобразуване на ен-хексан, след като цеолитът е бил обработен с пряка пара /100 процента пара/ при температура 540°C / 1000°F / в продължение на 48 часа. Реакционните условия са по същество същите както тези в Примерите 27-29.

Резултатите от преобразуването са представени в Таблица 1X, както следва:

ТАБЛИЦА 1X

Време на потока /часове/	6
	<u>Продукти:</u>
H ₂	0.11
метан	2.02
етан	4.96
пропан	8.13
бутани	2.33
пентани	0.16
ен-хексани	52.30
C ₆ + P+O	2.36
етилен	4.02
пропилен	11.18
C ₄ олефини	1.96
C ₅ олефини	0.22
бензол	2.44
толуол	5.09
A ₈	1.94
A ₉ ⁺	0.78
ароматна селективност	59.49

ПРИМЕР 31

Този пример илюстрира получаването на катализатор с ниска киселинност и употребата му при преобразуването на парафин, ен-хексан в смесот олефини и ароматни.

10 гм от водорода от цеолита, получен съгласно Примерите 15-19, се суспендират в 100 мл вода и към получената суспензия се добавят 75 мл 0.5 М натриев бикарбонат следвани от 50 мл вода, съдържаща 200 мг $Pt/NH_3/4Si_2$. Тази смес се разбърква в продължение на една нощ при стайна температура и при рН 8.8. Натриево и платиново-обмененият цеолит се филтрира, измива, изсушава и калцинира в кислород чрез нагряване до температура $360^{\circ}C$ при скорост $0.5^{\circ}C$ на минута и се държи в продължение на един час при постигнатата $360^{\circ}C$ температура. Калцинираният цеолит с ниска киселинност съдържа 1.5% платина, 1.6 процента натрий и 2.4 процента алуминий. рН на катализатора, измерено при ~~ххх~~ суспензия от 0.1 гм катализатор в 10 мл дестилирана, дейонизирана вода е 7.0 - 7.1.

При първото използване на катализатора от този пример ен-хексанът се преобразува при температура $538^{\circ}C$, 100 кРа /атмосферно налягане/ и моларно съотношение на водород към ен-хексан 6:1, при което се осигурява бензол със селективност 11% при 55-60% преобразуване.

При второто използване на катализатора ен-хептан се преобразува при температура $482^{\circ}C$, 790 кРа /100 р₂g/ и моларно съотношение на $N_2:H_2:C_7$ както 5:1:1. Добивите са 29% C_3 и 36% C_4 , които са алифатни и 4% бензол/толуол/ксилол, които са ароматни, при 98.8% преобразуване на ен-хептана.

ПРИМЕР 32

Калцинираният катализатор с ниска активност от Пример 31 се обработва по-нататък с 1М натриев бикарбонат при стайна тем-

пература и се измива без допълнително измиване, при което катализаторът по същество става не-кисел. Така, измереното рН на катализатора в 0.1 гм суспензия на катализатора в дистилирана, деионизирана вода е 11.5. Катализаторът се използва за преобразуването на ен-хексан като се прилага по същество същата методика и реакционни условия, както в Пример 31. Анализът на продукта на реакцията показва 55% селективност към бензол и 56% преобразуване на ен-хексан, което е сериозно увеличение на селективността за бензол, в сравнение с полученото в Пример 31.

ПРИМЕР 35

Този пример илюстрира получаването на ниско киселинен катализатор за употреба при преобразуването на парафин, илюстрирано в Пример 34, инфра.

Полученият, съгласно Примерите 15-19 цеолит се подлага на продължителен воден обмен с натриев нитрат/540°C /1000°F/ въздушно калциниране, при което се получава катализатор с ниска киселинност, който има стойност на Алфа 2. След това, този натриев вид на цеолита се подлага на обмен в продължение на 4 часа при стайна температура с $2.6 \times 10^{-3}M$ разтвор на $Pt/NH_3/4Cl_2$ при рН 9, след което се измива с деионизирана вода докато цеолитът се освободи от хлоридния йон и след това се изсушава. Цеолитът съдържа 1.0 тегловен процент платина. След това, зареденият с платина цеолит се калцинира въздушно, като температурата се повишава със скорост от 1°C /2°F/ на минута до постигане на окончателната температура от 350°C /660°F/, при която температура цеолитът се държи в продължение на 3 часа. Обменът на Платина/натрий/цеолит с воден натриев нитрат и измиването с деионизирана вода се повтаря два пъти, след което катализаторът се изсушава при температура 121°C /250°F/.

ПРИМЕР 34

Този пример сравнява каталитичното действие на катализатора с ниска активност, съдържащ платина/натрий/цеолит от Пример 33 с това на техническият риформинг катализатор, а именно, платина/Re/двуалуминиев триоксид /съдържащ 0.22 тегловни процента платина и 0.44 тегловни процента Re/.

При всяка експлоатация се използват 10 cc /приблизително 4 грама/ от всеки от горепосочените катализатори. Катализаторният слой се нагрява със скорост от 104°C/час /220°F/час/ в 100 cc/минута водороден поток до 510°C /950°F/, след което се държи при тази температура в продължение на един час. Данните за преобразуване за всеки катализатор се получават при условия на метода 510°C /950°F/, 790 kPa /100 psi/, моларно съотношение H₂/HC както 3:1 и 5 WHSV със 100% ен-хексаново захранване.

Резултатите от всяка експлоатация са представени в Таблицы X и X1 по-долу, а на Графика 6 са сравнени графично.

ТАБЛИЦА X

Дехидриране със затваряне на пръстена на ен-хексан с помощта на катализатора на изобретението.

Часове на потока	1	5	10	20	24
C ₅ -, тегловни процента		71.6	68.5	64.8	62.6
бензол	33.4	20.5	18.5	18.3	17.7
C ₇ + ароматни	2.3	1.7	1.5	1.3	1.3
Общо ароматни	35.7	22.2	20.0	19.6	19.0

ТАБЛИЦА X1

Дехидриране със затваряне на пръстена на ен-хексан с помощта на Pt/Re/Al₂O₃ катализатор

Часове на потока	3	28	44
C ₅ -, тегловни процента	49.6	41.5	36.0

бензол	9.2	5.8	4.3
C ₇ + ароматни	4.3	4.2	3.9
Общо ароматни	13.5	10.0	8.2

Както показват тези данни, получаването на ароматни с мощта на катализатора от изобретението, който е с ниска киселинност и съдържа платина/натрий/цеолит, е първоначално по-висока от 55 тегловни процента, намалява до 20 тегловни процента след няколко часа поток, в сравнение с получаването на ~~ароматни~~ 10% ароматни с катализатора, съдържащ платина/Re/двуалуминиев триоксид.

ЗНАТЕНАТА

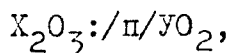
- I. US Patent No. 2,882,243
2. US Patent No. 2,852,244
3. US patent No. 3,130,007
4. US Patent No. 3, 247,195
5. US Patent No. 3,314,752
6. US Patent No. 3,402,886
7. US Patent No. 3,709,979
8. US Patent No. 3,832,449
9. US Patent No. 3,972,983
100. US Patent No. 4,014,215
- II. US Patent No. 3,471,110
11. US Patent No. 3,941,871 (No. 29,948)
12. US Patent No. 4,061,724
13. US Patent No. 4,078,817
14. US Patent No. 4,104,894
15. US Patent No. 4,177,942
16. US Patent No. 3,755,486
17. US Patent No. 3,760,021
18. US Patent No. 3,855,115
19. US Patent No. 3,890,218
20. US Patent No. 4,347,394
21. US Patent No. 4,350,835
22. US Patent No. 4,629,818
23. US Patent No. 4,435,283
24. US Patent No. 4,720,602
25. US Patent No. 4,720,602
26. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Vol. 9, John Wiley and Sons, 1980, pp. 706-709.
27. J. Catalysis, 61, pp. 390-396 (1980).
28. US Patent No. 4,325,994
29. US Patent No. 4,374,296
30. US Patent No. 4,418,235

ПАТЕНТНИ ПРЕТЕНЦИИ

1. Метод за дехидрогениране и/или дехидриране със затваряне на пръстен на изходен материал, съдържащ най-малко C_2-C_{12} алифатен въглеродород, включващ свързване на изходния материал с конверсионен катализатор, съдържащ синтетичен поръзен кристален цеолит, който в калцинираната си форма има дифракцион-рентгенограма, включваща стойностите, изброени в Таблица 1 на настоящата спецификация.

2. Метод, съгласно Претенция 1, характеризиращ се с това, че синтетичният поръзен кристален цеолит има, в калцинираната си форма, дифракционна рентгенограма, включваща стойностите, изброени в Таблица 11 на настоящата спецификация.

3. Метод, съгласно Претенция 1, характеризиращ се с това, че цеолитът има състав, включващ моларното съотношение



в което p е най-малко около 10, X е тривалентен елемент, а Y е четривалентен елемент.

4. Метод, съгласно Претенция 3, характеризиращ се с това, че X съдържа алуминий, а Y съдържа силиций.

5. Метод, съгласно Претенция 1, характеризиращ се с това, че цеолитът има равновесен адсорбционен капацитет по-голям от 4.5 тегловни процента за циклохексанова пара и по-голям от 10 тегловни процента за n -хексанова пара.

6. Метод, съгласно Претенция 1, характеризиращ се с това, че цеолитът има Алфа Стойност не по-голяма от 150 и катализаторът включва още и U111 Група на металните видове.

7. Метод, съгласно Претенция 1, характеризиращ се с това, че цеолитът по същество няма киселинност и катализаторът включва още и U111 Група на металните видове.

8. Метод, съгласно Претенция 6 или Претенция 7, характеризира се с това, че цеолитът се свързва с най-малко един елемент, избран от калай, индий, талий, олово и сяра.

9. Метод, съгласно Претенция 1, характеризира се с това, че изходният материал съдържа най-малко 20 тегловни процента на най-малко един C_2-C_{12} алифатен въглеродород.

10. Метод, съгласно Претенция 1, характеризира се с това, че изходният материал съдържа най-малко 50 тегловни процента на най-малко един C_2-C_{12} алифатен въглеродород.

11. Метод, съгласно Претенция 1, характеризира се с това, че се извършва при температура 316 до 760°C /600°F до 1400°F/, налягане от 100 до 2860 kPa /атмосфери до 400 psig/ и 1HSV от 0.1 до 100.

12. Метод, съгласно Претенция 1, характеризира се с това, че се извършва при температура от 400 до 680°C /750 до 1250°F/, налягане от 445 до 1825 kPa /50 до 250 psig/ и 1HSV от 0.5 до 5.

МЕТОД ЗА ДЕХИДРОГЕНИРАНЕ/ДЕХИДРИРАНЕ СЪС ЗАТВАРЯНЕ НА ПРЪСТЕНА НА АЛИФАТНИ СЪЕДИНЕНИЯ

РЕЗЮМЕ

Метод за дехидрогениране и/или дехидриране със затваряне на пръстена на изходен материал, съдържащ най-малко един C_2-C_{12} алифатен въглеродород, включва свързване на изходния материал с конверсионен катализатор, съдържащ цеолит, който в калцинираната си форма има дифракционна рентгенограма, включваща следните стойности:

Междуплоскостно d -разстояние /Å/

Относителна интензивност,

$1/10 \times 100$