

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y 115286

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

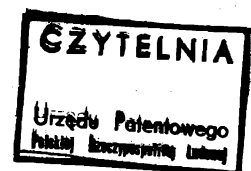
Zgłoszono: 15.02.78 (P.204678)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 08.10.79

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1982

**Int. Cl² .B01J 23/00
C10G 35/06**



**Twórcy wynalazku: Anna Walocha, Jerzy Chachulski
Uprawniony z patentu: Instytut Technologii Nafty, Kraków (Polska)**

Sposób wytwarzania katalizatorów do izomeryzacji

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora do izomeryzacji węglowodorów, w którym możliwe jest eliminowanie lub blokowanie centrów katalitycznych najbardziej aktywnych w reakcjach hydrokrakingowych. Dzięki temu uwypuklone zostają własności izomeryzacyjne katalizatora i zwiększona wydajność frakcji ciekłych w procesie izomeryzacji. Katalizatory stosowane do izomeryzacji przygotowane są zazwyczaj w takich warunkach, że na ich powierzchniach powstają duże ilości kwaśnych centrów, których zadaniem, w powiązaniu z naniesionymi metalami takimi jak nikiel, kobalt, platyna, pallad i inne, jest przemiana węglowodorów prostołańcuchowych na ich izomery (węglowodory rozgałęzione).

Celem procesu izomeryzacji jest otrzymanie produktu o liczbie oktanowej wyższej od wyjściowej i tym samym polepszenie własności użytkowych paliwa.

Znane procesy otrzymywania katalizatorów do izomeryzacji polegają między innymi na produkcji nośnika z możliwie największą ilością kwaśnych centrów aktywnych, przez przygotowanie odpowiednich form tlenków glinu, deaktywację zeolitów syntetycznych X, Y i mordenitu a następnie nanoszenie na tak przygotowaną powierzchnię nośnika metali aktywnych o działaniu odwodarniająco-uwodarniającym.

Znany jest również sposób według opisu patentu PRL nr 83936, w którym metale katalitycznie aktywne wprowadzane są do katalizatora przez wymianę jonową z formą amonową zeolitu do co najmniej 30% jonów amonu zamienionego na Ca^{++} , Mn^{++} , Co^{++} . Do tak zmodyfikowanego zeolitu wprowadza się w dowolny sposób platynę i/lub pallad.

Znane są sposoby dodatkowej aktywacji katalizatorów na bazie tlenków glinu przez działanie chlorowodem lub chlorowcopochodnymi węglowodorów – w podwyższonych temperaturach. Wszystkie znane procesy otrzymywania nośników katalizatorów do izomeryzacji dążą do wytwarzania maksymalnej ilości kwaśnych centrów aktywnych, co związane jest z nioselektywnością ich powstawania, przez co katalizatory te odznaczając się dobrymi zdolnościami izomeryzacyjnymi, wykazują równocześnie silne własności hydrokrakingowe, spowodowane powstaniem w czasie produkcji nośnika centrów kwaśnych zbyt aktywnych. Jest to duża niedogodnością, powodującą zmniejszenie wydajności produktu ciekłego w procesie izomeryzacji.

Stwierdzono, że można wyeliminować najbardziej aktywne w niepożądej reakcji hydrokrakingu, centra kwaśne, w przypadku katalizatorów na bazie zeolitów syntetycznych, jeśli proces nanoszenia części metali aktywnych poprowadzi się w sposób blokujący centra niepożądane.

Szczegółowy sposób przygotowania katalizatora do stosowania w procesie izomeryzacji według wynalazku jest następujący: zeolit sodowy o ogólnym wzorze $\text{Na}_x (\text{AlO}_2)_x (\text{SiO}_2)_y \cdot \text{H}_2\text{O}(n)$, w którym stosunek y do x jest większy od 4 przekształca się w sposób ogólnie znany przez wymianę jonową roztworem azotanu lub chlorku amonu w formę amonową, którą następnie drogą termicznej obróbki według znanych sposobów przekształca się w formę wodorową i proces ten powtarza się aż do eliminacji prawie całego sodu z sieci krystalicznej zeolitu.

Tak otrzymana forma zeolitu zawiera zarówno centra Brönsteda jak i Lewisa zróżnicowane pod względem siły kwasowości, a także resztkowe ilości jonów sodowych, które silnie przeszkadzają w reakcji izomeryzacji podwyższając konieczną energię aktywacji, przez co konieczne jest zastosowanie w procesie izomeryzacji podwyższonych temperatur, przy czym równocześnie nasileniu ulegają reakcje hydrokrakingu, zachodzące na zbyt aktywnych kwaśnych centrach, powstałych w czasie przygotowania katalizatora.

Stwierdzono, że można tę niedogodność wyeliminować, jeżeli stosuje się wymianę jonową nie z formą amonową, lecz według wynalazku formą wodorową uzyskaną znanymi sposobami, przy czym wymiana prowadzona jest tak, aby nie tylko wyeliminować resztkowe ilości sodu, lecz co jest istotą wynalazku wymienić określone ilości 3 do 40% jonów wodorowych z najbardziej aktywnych kwaśnych centrów, wprowadzając jedno lub wielostopniowo od 1,5 do 7% niklu lub od 1 do 4% kobaltu, lub 1,5 do 7% mieszaniny tych metali. Do tak zmodyfikowanego zeolitu wprowadza się następnie w dowolny sposób platynę lub pallad korzystnie w ilości 0,05 do 0,2% wagowych.

Platynę i (lub) pallad wprowadza się przez impregnację zeolitu roztworami związków tych metali, można je również wprowadzić drogą wymiany jonowej. Metoda wprowadzania platynowców nie rzutuje w istotny sposób na jakość otrzymanego katalizatora.

Katalizator przed użyciem poddaje się aktywacji, początkowo w atmosferze utleniającej w temperaturach do 550°C , a następnie redukuje się wodorem lub gazami zawierającymi wodór. Katalizator ten nadaje się zarówno do izomeryzacji n-pentanu, n-heksanu, jak i frakcji pentanowych i (lub) heksanowych. Przemiany zachodzące na katalizatorze otrzymanym sposobem według wynalazku, są analogiczne do zachodzących na znanych katalizatorach do izomeryzacji, ale wydajności produktu ciekłego, dzięki zahamowaniu reakcji hydrokrakingu są wyższe. Zużycie platyny i (lub) palladu do produkcji katalizatora na nośniku przygotowanym wg wynalazku jest kilkakrotnie niższe od stosowanego dla znanych katalizatorów.

Przykład 1. Zeolit syntetyczny typu Y o modelu krzemowym 5,2 kontaktuje się dwukrotnie z 10-krotną ilością wagową roztworu wodnego 0,2 n NH_4Cl , silnie mieszając w temperaturze 40°C . Zeolit odsącza się od roztworu i przemywa wodą destylowaną (aby nie wprowadzać jonów wapnia, magnezu) do zaniku jonów chlorowych.

Formę amonową zeolitu suszy się do temperatury 120°C , a następnie ogrzewa się do temperatury 420°C podnosząc temperaturę z szybkością 50 do $100^\circ\text{C}/\text{godz}$. W tej temperaturze utrzymuje się zeolit w ciągu 1 do 5 godzin. Otrzymaną formę wodorową, zawierającą jeszcze 0,3 do 0,4% pierwotnie zawartego sodu, kontaktuje się trzykrotnie z 0,2 n wodnym roztworem soli niklu.

Czas każdego kontaktowania 60 min. Pierwsze kontaktowanie w temperaturze 40°C , następnie w temperaturach wyższych, nie wyżej jednak niż 90°C . Tak otrzymaną formę niklowo-wodorową przemywa się wodą destylowaną do zaniku jonów niklu, a następnie suszy w temperaturze do 120°C .

Przygotowana baza katalizatora zawiera resztkowe ilości sodu niewymiennego według podanego sposobu postępowania, 24% potencjału jonowymiennego podstawiono jonami niklu, przy czym z pierwotnie zawartych w formie wodorowej najaktywniejszych jonów wodoru 3,6% ulega usunięciu na korzyść niklu, dając preparat o obniżonych właściwościach hydrokrakujących. Na przygotowany nośnik nanosi się w znany sposób platynę przez nasycenie roztworem kwasu chloroplatynowego w ilości 0,07% Pt.

Przykład 2. Mordenit syntetyczny o module krzemowym 10 kontaktuje się jednokrotnie z 10-krotną ilością (wagowo) wodnego roztworu 0,1 n NH_4NO_3 silnie mieszając i podnosząc stopniowo temperaturę aż do osiągnięcia 90°C . Zeolit odsącza się od roztworu i przemywa wodą destylowaną. Formę amonową zeolitu suszy się w temperaturze do 120°C , a następnie poddaje się ogrzewaniu do temperatury 500°C , podnosząc temperaturę z szybkością 50 do $100^\circ/\text{godz}$.

Otrzymaną formę wodorową, zawierającą jeszcze 0,38% wagowych sodu kontaktuje się jednokrotnie z wodnym roztworem 0,5 n soli niklu w czasie 15 min. podnosząc stopniowo temperaturę do 90°C . Tak otrzymaną formę niklowo-wodorową przemywa się wodą destylowaną do zaniku jonów niklu, a następnie suszy w tem-

peraturze do 120°C.

Przygotowana baza katalizatora zawiera reszkowe ilości sodu (0,05%), 25% potencjału jonowymiennego przedstawionego jonami niklu, przy czym przez postępowanie wg podanego sposobu z pierwotnie zawartych w formie wodorowej najruchliwszych, aktywnych jonów wodoru 5,92% ulega usunięciu na korzyść jonów niklu. Pallad i (lub) platynę nanosi się jak w przykładzie 1.

Przykład 3. Mordenit syntetyczny o module krzemowym 11 kontaktuje się dwukrotnie z 10-krotną wagowo ilością wodnego roztworu 0,5 n $\text{NH}_4(\text{NO}_3)$ silnie mieszając, podnosząc stopniowo temperaturę do 60°C. Zeolit odsącza się od roztworu i przemycza wodą destylowaną. Formę amonową suszy się w temperaturze do 120°C, a następnie ogrzewa się do temperatury 500°C podnosząc temperaturę z szybkością 50 do 100°C/godz.

Otrzymałą formę wodorową zawierającą jeszcze 0,38% sodu kontaktuje się trzykrotnie z wodnym roztworem 0,2 n soli kobaltu. Czas kontaktowania 15 min. przy stopniowym podnoszeniu temperatury w drugim i trzecim kontaktowaniu do 90°C. Tak otrzymaną formę kobaltowo-wodorową przemycza się wodą destylowaną do zaniku jonów kobaltowych, a następnie suszy w temperaturze do 120°C. Przygotowana baza katalizatora zawiera reszkowe ilości sodu, (około 0,05%), około 20% potencjału jonowymiennego podstawionego jonami kobaltu, przy czym z pierwotnie zawartych w formie wodorowej jonów wodoru przez zastosowanie opisanego sposobu postępowania 3,4% ulega usunięciu na korzyść jonów kobaltu. Pallad i (lub) platynę nanosi się jak w przykładzie 1.

Tabela 1

Wyniki izomeryzacji osiągnięte na katalizatorze
otrzymanym sposobem wg wynalazku
w porównaniu z katalizatorami otrzymanymi wg znanych metod

Temperatura w °C	300° Mordenit forma wodorowa	300° Mordenit forma wodorowa 0,5% Pd	300° Mordenit forma wodorowa 0,5% Pt	325° Mordenit forma wodorowa 0,5% Pt	325° Mordenit forma wodorowo- kobaltowa 0,1% Pt
Produkty rozkładu w % wagowych	1,7	1,6	4,8	22	ślady
% osiągnięcia równowagi izomeryzacyjnej n-pentanu	0,9	10	89	80	91,7

Jak wynika z zestawienia otrzymany katalizator jest aktywny w reakcji izomeryzacji w temperaturze 325°, podczas gdy klasyczne wykazują zwiększone ilości produktów rozkładu pochodzących z reakcji hydrokrakingu i niższe stopnie konwersji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania katalizatorów do izomeryzacji frakcji pentanowej i (lub) heksanowej, otrzymywanych z zeolitów syntetycznych, stanowiących bazę katalizatorów, przez usunięcie jonów sodowych przez wymianę jonową w roztworach soli amonu, z n a m i e n n y t y m, że wyjściową formę amonową przekształconą na drodze obróbki termicznej w formę wodorową kontaktuje się z roztworem soli niklu i (lub) kobaltu w taki sposób, aby wprowadzając od 1,5 do 7% wagowych niklu do zeolitu Y lub od 1 do 4% wagowych kobaltu, lub (od) 1,5 do 7% wagowych mieszaniny tych metali, uzyskać podstawienie od 3% do 40% jonów wodorowych w centrach katalitycznie aktywnych, a następnie na tak przygotowaną bazę nanosi się od 0,05 do 0,2% wagowych platyny i (lub) palladu.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że wymianę solami niklu (i) lub kobaltu prowadzi się jedno lub wielostopniowo, aż do uzyskania pożądanego efektu podstawienia jonów wodorowych.