



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

218723
(11) (B1)

(22) Prihlášené 24 09 80
(21) (PV 6431-80)

(40) Zverejnené 30 07 82

(45) Vydané 01 06 85

(51) Int. Cl.³
B 01 J 21/12
C 10 G 11/02

(75)
Autor vynálezu

BRATSKÝ DANIEL ing., VESELÝ VÁCLAV prof. ing. DrSc.,
NOVÁK IVAN ing. CSc., REVÚS MILOŠ ing., BRATISLAVA

(54) Syntetický difunkčný katalyzátor pre katalytickú hydrokonverziu uhľovodíkov a spôsob jeho výroby

Predmetom vynálezu je katalyzátor vhodný pre katalytickú hydrokonverziu uhľovodíkov a spôsob jeho výroby.

Katalyzátor sa skladá zo syntetického hlinitokremičitanu, ktorý obsahuje kovy alebo ich zmesi, ktoré podstatne zvyšujú jeho aktivitu a z kovovej zložky, ktorá je vybraná z kovov 6. až 8. skupiny periodickej sústavy. Spôsob výroby katalyzátora zahŕňa tepelné spracovanie a aktiváciu za stanovených podmienok.

Uvedený katalyzátor možno použiť v katalytických hydrokonverziách uhľovodíkov alebo zmesí uhľovodíkov ako sú hydrokrakovanie, disproporcionácia, hydroizomerizácia, dezaalkylácia, transalkylácia a pod.

Vynález sa týka nového typu syntetických difunkčných katalyzátorov pre hydrokonverziu uhľovodíkov alebo zmesí uhľovodíkov a spôsobu ich výroby.

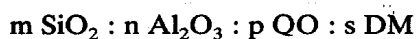
Pod hydrokonverziou rozumieme konverziu uhľovodíkov alebo zmesí uhľovodíkov prebiehajúcu v prítomnosti vodíka alebo vodík obsahujúceho plynu. Hydrokonverzia uhľovodíkov uvažovaná vo vynáleze sa týka hydrokrakovania, disproporcionácie, hydrodearomatizácie, hydroizomerizácie, dezalkylácie, katalytického reformovania a transalkylácie.

Konkrétnejšie pod katalytickými hydrokonverziami uhľovodíkov alebo zmesí uhľovodíkov rozumieme hydrogenačné krakovanie ropných destilátov alebo uhľovodíkových destilátov získaných zo spracovania uhlia; hydroizomerizáciu alkánov, cykloalkánov, alkylovaných aromatických uhľovodíkov, alkénov a) alebo ich vzájomných zmesí; hydrogenačnú dearomatizáciu motorových a tryskových palív; disproporcionáciu alkénov, cykloalkénov a alkylsubstituovaných aromatických uhľovodíkov; dezalkyláciu alkylaromatických uhľovodíkov; transalkyláciu zmesí aromatických uhľovodíkov s rôznym počtom alkylsubstituentov a katalytické reformovanie uhľovodíkových destilátov vrúcich v destilačnom rozmedzí benzínu. Uvažované uhľovodíky alebo zmesi uhľovodíkov môžu, ale nemusia obsahovať ako sprievodné látky sírne a) alebo dusíkaté zlúčeniny.

V mnohých chemických procesoch sa používajú ako katalyzátory prírodné alebo syntetické hlinitokremičitany, ktoré sú buď amorfné alebo kryštalické. Tieto hlinitokremičitany, spolu s kovmi 6. až 8. periodickej skupiny (napr. Mo, Re, Pt, Pd, Ni, Co, Ir a pod.) vo forme difunkčných katalyzátorov sa vo veľkom merítke používajú v hydroprocesoch ako sú hydrokrakovanie, hydroizomerizácia, disproporcionácia, transalkylácia a pod.

Difunkčné katalyzátory obsahujú teda dva aktívne komponenty; hlinitokremičitan (kyslý komponent) a kov, resp. jeho zlúčeninu (hydrogenačno/dehydrogenačný komponent). Difunkčné katalyzátory obsahujúce ako kyslý komponent kryštalický zeolit sú vo väčšine prípadov aktívnejšie a selektívnejšie ako katalyzátory obsahujúce amorfné hlinitokremičitany. Medzi najaktívnejšie difunkčné katalyzátory patria tie, ktoré obsahujú H – formu syntetického mordenitu.

Vynález sa týka nového typu difunkčných katalyzátorov, ktoré sú aktívnejšie a selektívnejšie ako difunkčné katalyzátory obsahujúce ako kyslý komponent H-formu syntetického mordenitu. Popísované syntetické difunkčné katalyzátory podľa vynálezu obsahujú ako kyslý komponent vrstevnatý hlinitokremičitan, ktorého sumárny empirický vzorec je



v ktorom znamená
 SiO_2 oxid kremičitý
 Al_2O_3 oxid hlinitý

- QO oxid medi a) alebo berýlia a) alebo horčíku a) alebo zinku a) alebo niklu a) alebo kobaltu
 D ekvivalent hydroxylového aniónu a) alebo fluoridového aniónu a) alebo chloridového aniónu a) alebo aniónu kyslíka
 M ekvivalent vymeniteľného kationu vodíka a) alebo kationu amónia a) alebo kationu kovu 1. periodickej skupiny a) alebo kationu kovu 2. periodickej skupiny a) alebo kationu 3. periodickej skupiny,

pričom v molárnych pomeroch

m má hodnotu od 2,01 do 3,97

n má hodnotu od 0,02 do 2,96

p má hodnotu od 0,03 do 3,50

s má hodnotu od 0,03 do 1,00

Ako kontaktný (hydrogenačno/dehydrogenačný) komponent katalyzátory podľa vynálezu obsahujú kovy 6. až 8. skupiny periodickej sústavy a to vo forme kovu v atomárnom stave alebo jeho oxidu alebo sulfidu. Veľmi aktívne katalyzátory podľa vynálezu sa pripravujú, ak ako kontaktný komponent sa použije platina alebo paládium alebo nikel alebo kobalt alebo irídium alebo rénium alebo molybdén.

Katalyzátory podľa vynálezu teda obsahujú vyššie popísaný syntetický vrstevnatý hlinitokremičitan v množstve od 75 % do 99,99 % hmot a vyššie uvedený kontaktný komponent v množstve od 0,01 % do 25 % hmot.

Kontaktný komponent možno do hlinitokremičitanového komponentu zaviesť známymi postupmi, ako sú napr. impregnácia, iónovýmeva alebo nasycovanie.

Príprava katalyzátorov podľa vynálezu zahŕňa jeho tepelné spracovanie pri teplote od 150 °C do 780 °C a následnú aktiváciu v prítomnosti vodíka alebo vodík obsahujúceho plynu alebo plynu obsahujúceho vodík a zlúčeniny síry pri teplote od 200 °C do 650 °C, výhodne od 320 °C do 500 °C.

Nasledovné príklady dokumentujú spôsob prípravy, prednosti a praktické použitie katalyzátorov podľa vynálezu avšak bez toho, že by predmet vynálezu bol tým v akomkoľvek smere obmedzovaný.

Príklad 1

Syntetický hlinitokremičitan so štruktúrne viazanou meďou sa impregnoval roztokom NiCl_2 tak, aby po vysušení a kalcinácii pri 510 °C počas 6 hodín a aktivácii v prúde vodíka pri 480 °C obsahoval 1,2 % hmot. nikla. Takto pripravený katalyzátor sa označil ako katalyzátor A.

Syntetický hlinitokremičitan podľa popisu so štruktúrne viazaným niklom a berýliom sa podrobil iónovému roztokom, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ tak, aby po vysušení a tepelnom spracovaní pri 480 °C obsahoval 0,3 % hmot paládia. Takýto katalyzátor sa označil ako katalyzátor B. Syntetický hlinitokremičitan v štruktúre ktorého je viazaný nikel sa impregnoval roztokom kyseliny chloroplatickej tak, aby po vysušení a kalcinácii na vzduchu

obsahoval 0,4 % hmot. platiny. Tento katalyzátor sa označil C.

Katalyzátor D bol pripravený tak, že syntetický hlinitokremičitan s viazaným zinkom a kobaltom v pomere 1 : 1,5 sa podrobil iónovému roztokom $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$. Po vysušení pri 120 °C sa ďalej impregnoval roztokom H_2PtCl_6 tak, aby po vysušení a kalcinácii pri 500 °C obsahoval 0,4 % hmot. Pd a 0,15 % hmot. platiny.

Príklad 2

Katalytická aktivita katalyzátorov podľa vynálezu v procese hydrokrakovania sa skúmala na prietochnej mikroaparátúre pri tlaku 0,25 MPa na modelovej reakcii hydrokrakovania n-hexánu v teplotnom intervale 220–320 °C. Ako porovnávací katalyzátor slúžil syntetický H-mordenit, ktorý obsahoval 0,8 % hmot. platiny. Priestorová objemová rýchlosť nastrekovaného n-hexánu bola $1,0 \text{ h}^{-1}$ a pomer vodíka k surovine bol 8,5 mól/mól. Reakčné produkty sa analyzovali pomocou plynovej chromatografie. V produkte sa zvyšujúcou sa teplotou stúpal obsah propánu a butánov. V tabuľke č. 1 je uvedená konverzia n-hexánu pri jednotlivých teplotách. Ako ukazujú experimentálne výsledky, katalyzátory podľa vynálezu sa vyznačujú vysokou aktivitou, rovnaký stupeň konverzie sa dosahoval pri podstatne nižšej teplote než na katalyzátore Pt/H-mordenit.

Príklad 3

218723

Katalytická aktivita katalyzátorov podľa vynálezu v procese hydroizomerizácie sa skúmala za použitia prietochnej aparátúry na izomerizácii n-hexánu v atmosfére vodíka pri tlaku 0,25 MPa a priestorovej objemovej rýchlosti nastrekovaného n-hexánu $1,0 \text{ h}^{-1}$. Ako porovnávací katalyzátor slúžil priemyselný izomerizačný katalyzátor Pt/H-mordenit (0,4 % Pt). Izomerizát sa analyzoval metódou plynovej chromatografie. Experimentálne výsledky (Tabuľka 2) uvádzajú zloženie produktu získaného premenou n-hexánu na katalyzátoroch podľa vynálezu a na porovnávacom, súčasnom priemyselnom katalyzátore.

Zloženie produktov poukazuje na vysokú aktivitu a selektivitu katalyzátorov podľa vynálezu, ktorá sa hlavne prejavuje vo vysokom výťažku dimetylbutánov, ktoré sú vďaka ich vysokému oktánovému číslu najcennejšími uhľovodíkmi v izomerizáte.

Výbornú hydroizomerizačnú aktivitu a selektivitu katalyzátorov podľa vynálezu najlepšie odzrkadľuje parameter selektívna konverzia na dimetylbutány, ktorá je cca 4× väčšia než na priemyselnom porovnávacom katalyzátore a taktiež aj parameter selektívna konverzia na izoalkány $\text{C}_5\text{--C}_6$, ktorá je u katalyzátorov podľa vynálezu cca 3× väčšia než na súčasnom izomerizačnom priemyselnom katalyzátore.

Tabuľka 1

Katalyzátor	Podľa vynálezu		Porovnávací Pt/H-mordenit
	katalyzátor A	katalyzátor B	
teplota °C	konverzia n-hexánu (% hmot.)		
220	42,75	43,25	14,95
240	68,35	68,27	29,67
260	79,51	84,02	45,91
280	83,88	94,42	63,77
300	89,13	97,71	79,27
320	97,05	98,30	86,71

Tabuľka 2

Katalyzátor	Podľa vynálezu		Porovnávací priemyselný Pt/H mordenit
	katalyzátor C	katalyzátor D	
teplota °C	270	270	300
Zloženie produktu % hmot.			
i-pentán	1,02	0,56	5,65
n-pentán	0,60	0,35	1,42
2,2 dimetylbután	8,65	8,30	3,73
2,3 dimetylbután	8,60	7,66	4,74
2 metylpentán	34,50	34,29	21,02
3 metylpentán	21,79	22,50	13,45
n-hexán	18,03	20,63	20,73

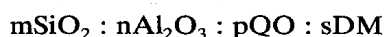
Katalyzátor	Podľa vynálezu		Porovnávací priemyselný Pt/H mordenit
	katalyzátor C	katalyzátor D	
teplota °C	270	270	300
metylcyklopentán	1,28	1,22	0,62
benzén	0,03	0,01	0,07
cyklohexán	0,28	0,29	0,14
dimetylbutány (DMB)	17,25	15,96	8,47
1) selektívna konverzia na DMB	74,19	64,30	17,24
2) selektívna konverzia na izo C ₅ /C ₆	3,28	2,97	0,98
Výťažok C ₅ + % hmot.	94,78	95,81	71,59

$$1) \text{ Selektívna konverzia na DMB} = \frac{\% \text{ DMB}}{\% (C_1 + C_2 + C_3 + C_4 + nC_6)} \times 1000$$

$$2) \text{ Selektívna konverzia na izo } C_5/C_6 = \frac{\% (iC_6 + iC_5 + \text{cyklo } C_6)}{\% (C_1 + C_2 + C_3 + nC_5 + nC_6)}$$

PREDMET VYNÁLEZU

1. Syntetický difunkčný katalyzátor pre katalytickú hydrokonverziu uhľovodíkov alebo zmesi uhľovodíkov ako je hydrogenačné krakovanie, hydroizomerizácia, disproporcionácia, dealkylácia, hydrodearomatizácia, katalytické reformovanie, transalkylácia vyznačený tým, že obsahuje hlinítokremičitanovú zložku v množstve od 75 % do 99,99 % hmot. a kovovú zložku v množstve od 0,01 % do 25 % hmot., pričom hlinítokremičitanovú zložku je syntetický vrstevnatý hlinítokremičitan so sumárnym empirickým vzorcom



v ktorom znamená

SiO₂ oxid kremičitý,

Al₂O₃ oxid hlinitý,

QO oxid medi a) alebo berýlia a) alebo horčíku a) alebo zinku a) alebo niklu a) alebo kobaltu,

D ekvivalent hydroxykového aniónu a) alebo fluoridového aniónu a) alebo chloridového aniónu a) alebo aniónu kyslíka,

M ekvivalent vymeniteľného katiónu vodíka a) alebo katiónu amónia a) alebo katiónu kovu 1. periodickej skupiny a) alebo katiónu kovu 2. periodickej skupiny a) alebo katiónu kovu 3. periodickej skupiny,

pričom v mólových pomeroch

m má hodnotu od 2,01 do 3,97

n má hodnotu od 0,02 do 2,96

p má hodnotu od 0,03 do 3,50

s má hodnotu od 0,03 do 1,00

a. kovová zložka vo forme kovu v atomárnom stave a) alebo jeho oxidu a) alebo sufluidu je vybraná zo skupiny 6. – 8. skupiny periodickej sústavy.

2. Syntetický difunkčný katalyzátor pre katalytickú hydrokonverziu uhľovodíkov podľa bodu 1. vyznačený tým, že kovová zložka katalyzátora je výhodne platina a) alebo paládium a) alebo nikel a) alebo kobalt a) alebo irídium a) alebo rénium a) alebo molybdén, pričom obsah kovovej zložky v katalyzátore v prípade kovov 7. a 8. periodickej skupiny je výhodne od 0,01 % do 6,5 % hmot. a v prípade kovov 6. periodickej skupiny je výhodne od 0,5 % do 25 % hmot.

3. Spôsob výroby syntetického difunkčného katalyzátora pre katalytickú hydrokonverziu uhľovodíkov podľa bodu 1. a 2. vyznačený tým, že sa katalyzátor podrobí tepelnému spracovaniu a následnej aktivácii v prítomnosti vodíka alebo vodík obsahujúceho plynu alebo plynu obsahujúceho vodík a zlúčeniny síry, pričom tepelné spracovanie sa robí pri teplote v rozmedzí od 150 °C do 780 °C, s výhodou od 320 °C do 650 °C, a aktivácia pri teplote od 200 °C do 650 °C, výhodne od 320 °C do 500 °C.