



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

208 635

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 20 12 79
(21) PV 9102-79

(51) Int. Cl.³

B 01 J 21/12

// B 01 J 37/30

(40) Zveřejněno 31 10 80

(45) Vydáno 01 12 83

(75)

Autor vynálezu BRATSKÝ DANIEL ing.,
NOVÁK IVAN ing. CSc.,
VESELÝ VÁCLAV prof.ing. DrSc. a
REVIŠ MILOŠ ing., BRATISLAVA

(54) Viaczložkový katalyzátor pre katalytickú konverziu uhľovodíkov a spôsob jeho výroby

1

Vynález sa týka viaczložkových katalyzátorov účinných pre katalytické konverzie uhľovodíkov alebo zmesí uhľovodíkov a spôsobu ich výroby.

Katalytická konverzia uhľovodíkov uvažovaná v tomto vynáleze sa týka katalytického krakovania, alkylácie, transalkylácie, dezalkylácie, disproporcionácie, izomerizácie, polymerizácie a podobných typov konverzií uhľovodíkov katalyzovaných kyslými katalyzátormi.

Konkrétnejšie pod katalytickými konverziami uhľovodíkov alebo zmesí uhľovodíkov rozumieme katalytické krakovanie ropných destilátov alebo uhľovodíkových destilátov získaných zo spracovania uhlia, alkylácie aromatických uhľovodíkov alkénmi za vzniku alkylaromatických uhľovodíkov, alkylácie alkánických uhľovodíkov alkénmi, dezalkylácie alkylovaných aromatických uhľovodíkov, izomerizácie alkylaromatických uhľovodíkov, polymerizácie alkénov na motorové palivá a oleje, disproporcionácie alkylovaných aromatických uhľovodíkov a iné podobné typy procesov katalyzovaných kyslými katalyzátormi.

Pod katalytickou konverziou uhľovodíkov alebo zmesí uhľovodíkov rozumieme katalytickú konverziu uhľovodíkov, zmesí uhľovodíkov a/alebo zmesí uhľovodíkov a organických zlúčenín obsahujúcich síru a/alebo dusík.

V mnohých chemických procesoch prebiehajúcich podľa mechanizmu karbéniových iónov sa používajú ako katalyzátory prírodné alebo syntetické hlinitokremičitany, ktoré sú buď amorfné alebo kryštalické. Tieto hlinitokremičitany sa vo veľkom merítke používajú napr.

v procesoch katalytického krakovania, alkylácie, izomerizácie, dezalkylácie, transalkylácie, disproportionácie, polymerizácie a pod.

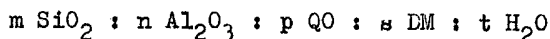
Prírodné a hlavné syntetické zeolity patria medzi najaktívnejšie katalyzátory pre uvedené typy procesov. Syntetické zeolity sú vo väčšine prípadov aktívnejšie než prírodné. Medzi najaktívnejšie patrí H-forma syntetického mordenitu.

Vynález sa týka nového typu katalyzátorov, ktoré sú aktívnejšie a selektívnejšie a vyznačujú sa väčšou životnosťou než katalyzátory na báze H-mordenitu.

Popisované katalyzátory podľa vynálezu možno z hľadiska ich fázového zloženia nazvať viaczožkovými katalyzátormi. Na prípravu viaczožkových katalyzátorov podľa vynálezu môžu byť použité rôzne typy hlinitokremičitanov ako sú prírodný a syntetický halloyzit, prírodný a syntetický montmorillonit, kaolinit, prírodný faujazit, prírodný mordenit, prírodný klinoptilolit a/alebo ich vzájomné zmesi, ich prírodné zmesi a/alebo ich prírodné zmesné štruktúry. Ďalej to môžu byť syntetické mordenity s rôznym molárnym pomerom kysličníka kremičitého ku kysličníku hlinitému, zeolity typu X, zeolity typu Y, alumína, silikagél a syntetický vrstevnatý hlinitokremičitan, ktorý označíme SAX.

Prírodné a syntetické hlinitokremičitany použité pri príprave katalyzátorov podľa tohto vynálezu je výhodné upraviť ióno-výmenou.

Viaczožkové katalyzátory podľa tohto vynálezu, vhodné pre katalytickú konverziu uhľovodíkov alebo zmesí uhľovodíkov sa pripravujú vzájomným zmiešaním jednotlivých komponentov A, B a C, kde pod komponentom A sa rozumie vyššie uvedený syntetický vrstevnatý hlinitokremičitan označený ako SAX, ktorý má empirický vzorec



kde

SiO_2 je kysličník kremičitý

Al_2O_3 kysličník hlinitý

QO kysličník kovu vybraného zo skupiny zahrňujúcou meď, berýlium, zinok, nikel, kobalt a ich vzájomné zmesi,

D je ekvivalent aniónu vybraného zo skupiny pozostávajúcej z hydroxylového aniónu, a/alebo fluoridového aniónu a/alebo aniónu kyseliny,

M je ekvivalent vymeniteľného katiónu vybraného zo skupiny zahrňujúcej katióny vodíka, amónia, alkalického kovu, kovu alkalických zemín a ich vzájomných zmesí,

H_2O je voda,

a kde 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

t má hodnotu od 3,50 do 5,10 pri 60 % relatívnej vlhkosti.

Pri príprave katalyzátorov podľa vynálezu sa pod komponentom B rozumie materiál vybraný zo skupiny, ktorá obsahuje aluminu, silikagél a/alebo kryštalické hlinito-kremičitany ako napríklad zeolity typu X, zeolity typu Y, halloyzit, prírodný a/alebo syntetický montmorillonit, kaolinit, prírodný mordenit, prírodný a/alebo syntetický klinoptilolit, ich zmesi prírodné alebo umelé a/alebo ich prírodné zmesné štruktúry.

Pod komponentom C sa v zmysle vynálezu rozumie syntetický mordenit dealuminovaný na molový pomer $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ v rozmedzí od 11 : 1 do 80 : 1.

Príprava katalyzátorov podľa vynálezu zahŕňa homogenizáciu zmesi uvedených komponentov suchou cestou /napr. v guľovom mlyne/, a/alebo za vlhka pridaním demineralizovanej alebo destilovanej vody v množstve od 10 % do 80 % hmot. z hmotnosti zmesi tak, aby vzniklo husté cesto, ktoré sa ďalej homogenizuje a tvaruje za účelom získať katalyzátor vo forme žiadaných rozmerov a tvarov, ako sú zrná, extrudáty, tablety a pod. Takto pripravené katalyzátory podľa vynálezu sa ďalej sušia pri teplote 80°C - 150°C a kalcinujú pri teplote 150°C až 650°C v prítomnosti vzduchu alebo dusíka.

Viaczložkové katalyzátory podľa vynálezu obsahujú komponenty A, B a C, pričom katalyzátorová zmes obsahuje od 15 % do 90 % hmot. komponentu A, od 1 % do 80 % hmot. komponentu B a od 1 % do 80 % hmot. komponentu C.

Voľbou pomerov komponentov A, B, C vo výslednom katalyzátore podľa tohto vynálezu je možné pripraviť vysokoaktívne a selektívne katalyzátory pre jednotlivé typy katalytických konverzií uhľovodíkov a/alebo uhľovodíkových zmesí.

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

Príklad 1

30 g prírodného halloyzitu, u ktorého iónovýmenou roztokom dusičnana amónneho sa odstránili katióny alkalických kovov, spolu s 15 g syntetického mordenitu dealuminovaného roztokom kyseliny chlorovodíkovej na mólový pomer $20 \text{ SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ a s 55 g materiálu SAX so štruktúrne viazaným níklom sa homogenizovalo v guľovom mlyne počas 4 hodín. K získanej homogénnej zmesi sa pridala demineralizovaná voda ku vzniku hustej pasty, ktorá sa ďalej homogenizovala 10 hodín. Jej následnou extrudáciou sa pripravil katalyzátor, ktorý po sušení pri 120°C počas 48 hodín a kalcinácii pri 500°C sa označil ako katalyzátor K 11.

Príklad 2

Zo syntetického mordenitu dealuminovaného roztokom kyseliny chlorovodíkovej na mólový pomer $68 \text{ SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, prírodnej zmesi mordenitu a klinoptilolitu a materiálu SAX, obsahujúceho v štruktúre viazaný kobalt sa pripravila zmes, ktorá sa homogenizovala počas 3 hodín suchou cestou a po pridaní demineralizovanej vody za vzniku hustého cesta sa ďalej homogenizovala počas 24 hodín.

Extrudáciou takto upravenej zmesi po sušení pri 110°C a kalcinácii pri 510°C vznikol katalyzátor K 12, ktorý obsahoval 20 % hmot. syntetického mordenitu, 35 % hmot. prírodnej

208 635

zmesi mordenitu a klinoptilolitu a 45 % hmot. materiálu SAX.

Príklad 3

Zo zeolitu typu Y v amóniovej iónovýmiennnej forme, syntetického mordenitu s mólovým pomerom $12,3 \text{ SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a materiálu SAX v štruktúre ktorého je viazaný nikel sa postupom ako v príklade 1 pripravil katalyzátor K 13, ktorý obsahoval 10 % hmot. syntetického mordenitu, 35 % hmot. materiálu SAX a 55 % hmot. amóniovej formy Y - zeolitu.

Príklad 4

Zo silikagélu sa zrnitosťou pod 40 , syntetického mordenitu s mólovým pomerom $20 \text{ SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a materiálu SAX so štruktúrne zabudovanou meďou, sa postupom uvedeným v príklade 2 pripravil katalyzátor, ktorý obsahoval 30 % hmot. silikagélu, 50 % hmot. syntetického mordenitu a 20 % hmot. materiálu SAX. Tento katalyzátor sa označil K 14.

Príklad 5

Zo syntetického mordenitu s mólovým pomerom $15 \text{ SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, - alumíny a materiálu SAX so štruktúrne viazaným niklom a berýliom sa postupom ako v príklade 2 pripravil katalyzátor K 15, ktorý obsahoval 50 % hmot. materiálu SAX, 30 % hmot. syntetického mordenitu a 20 % hmot. - alumíny.

Príklad 6

Zo syntetického mordenitu s mólovým pomerom $20 \text{ SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, amóniovej iónovýmiennnej formy zeolitu typu Y a materiálu SAX so štruktúrne viazaným zinkom sa postupom ako v príklade 2 pripravil katalyzátor K 16, ktorý obsahoval 20 % hmot. mordenitu a 50 % hmot. Y-zeolitu.

Príklad 7

Zo syntetického mordenitu ako v príklade 3, halloyzitu ako v príklade 1 a materiálu SAX so štruktúrne viazaným zinkom a niklom sa postupom ako v príklade 1 pripravil katalyzátor K 17, ktorý obsahoval 10 % hmot. syntetického mordenitu, 5 % hmot. halloyzitu a 85 % hmot. materiálu SAX.

Syntetický H-mordenit, dodaný firmou NORTON Chemical Process Products Div. sa podrobil ionovýmiene 0,5 N roztokom dusičnanu amónneho za účelom zníženia obsahu katiónov sodíka pod 0,05 % hmot. Po vysušení a kalcinácii pri 500 °C sa získal materiál, ktorý sa označil ako katalyzátor K 10.

Pozn.: Katalyzátor K 10 nie je súčasťou tohto vynálezu a slúžil iba pre porovnanie katalytickej aktivity katalyzátorov, pripravených podľa tohto vynálezu.

Príklad 8

Katalytická aktivita katalyzátorov podľa tohto vynálezu /katalyzátory K 11 - K 17/, ako aj porovnávacieho katalyzátora K 10 sa sledovala za použitia prietočnej mikroaparatury bežného typu na modelovej reakcii konverzie toluénu, ktorý sa v reakčnej katalyzátorovej zóne reaktora dezalkyluje na benzén, disproportionuje na benzén a xylény, a vzniknu-

té xylény izomerizujú. Tento modelový typ reakcie poskytuje údaje o dezalkylačno-alkylačnej, disproporcionačnej a izomerizačnej aktivite skúmaných katalyzátorov.

Produkty vystupujúce z reaktora sa analyzovali metódou plynovej chromatografie.

Konverzia toluénu sa počítala podľa vzťahu :

konverzia = $100 - \% \text{ nepremeného toluénu } / \% \text{ mol/}$

a selektivita podľa vzťahu :

selektivita = $100 \cdot \frac{\% \text{ mol benzénu} + \% \text{ mol xylénov}}{\% \text{ mol konverzie}}$

V tabuľke 1 sú zhrnuté výsledky meraní katalytickej aktivity katalyzátorov podľa tohto vynálezu a tiež aj porovnávacieho katalyzátora K 10 pri premene toluénu pri teplote 500 °C. Katalytická aktivita katalyzátorov podľa vynálezu, ako ukazujú výsledky experimentov, je veľmi vysoká. U pripravených katalyzátorov sa dosiahlo podstatne vyššej konverzie toluénu než na H-mordenite /katalyzátor K 10/, ktorý sa v súčasnosti považuje za jeden z najaktívnejších katalyzátorov pre reakcie prebiehajúce mechanizmom karbéniových iónov, t.j. reakcie na kyslých katalyzátoroch. Dosahovaná vysoká selektivita premeny toluénu na katalyzátoroch podľa vynálezu /vo všetkých prípadoch je vyššia ako u H-mordenitu/ poukazuje na prednosti katalyzátorov, pripravených podľa vynálezu.

Príklad 9

Katalytická aktivita katalyzátorov podľa vynálezu v reakcii izomerizácie alkylaromatických uhľovodíkov sa skúmala na modelovej reakcii izomerizácie o-xylénu. Pre meranie katalytickej aktivity sa použila aparátúra prietochného typu s pevne uloženým katalyzátorom v atmosfére dusíka pri tlaku 0,20 MPa a teplotách od 300 °C do 400 °C. Produkty reakcie sa analyzovali metódou plynovej chromatografie.

Výsledky meraní sú uvedené v tabuľke 2. /Katalyzátor KIK je priemyselný katalyzátor pre izomerizáciu xylénov/.

Experimentálne výsledky z tab. 2 poukazujú na to, že katalyzátory podľa vynálezu sú veľmi aktívne katalyzátory pre izomerizáciu alkylaromatických uhľovodíkov. Ich veľkou prednosťou je, že v porovnaní s priemyselným katalyzátorom sa dosahuje podstatne vyššej premeny o-xylénu pri nižších teplotách /300 - 350 °C/.

Príklad 10

Katalytická aktivita katalyzátorov podľa vynálezu v procese katalytického krakovania uhľovodíkov sa skúmala pomocou zaužívanej metodiky testovania katalyzátorov katalytického krakovania, popísanej napr. v Ind. Eng. Chem. 47, 1955, str. 2153. Táto metodika spočíva v krakovaní plynového oleja pri 485 °C, objemovej priestorovej rýchlosti 2,0 h⁻¹ za použitia prietochného reaktora s pevne uloženým lôžkom katalyzátora. Konverzia je definovaná ako 100 % mínus hmotové percento neskonvertovanej suroviny, t.j. frakcie s bodom varu vyšším ako 210 °C. Logaritmus konverzie je lineárne závislý od logaritmu reakčného času. Za účelom zistiť skutočnú konverziu v podmienkach priemyselných reaktorov fluidného katalytického krakovania sa podľa tejto metódy stanoví konverzia po 20 min. a 60 minútach reakčného

208 835

času.

Extrapoláciou sa určí konverzia pri reakčnom čase 3 minúty, čo je typický čas zotr-
vania katalyzátora v komerčných reaktoroch fluidného katalytického krakovania. V tabuľke
3 sú uvedené výsledky testovania katalyzátorov podľa vynálezu a ich katalytická aktivita
je porovnaná s katalytickou aktivitou priemyselného katalyzátora fluidného katalytického
krakovania /katalyzátor KKK/.

Tabuľka č. 1

Katalyzátor	Konverzia toluénu % mol	Relat.stupeň konverzie to- luénu ⁺ %	Selektivita
K 10	63,98	100	85,90
K 11	87,80	137,2	94,3
K 12	83,72	130,8	90,93
K 13	64,50	100,8	96,28
K 14	74,38	116,3	90,43
K 15	69,27	108,3	93,32
K 16	67,85	106,1	95,08
K 17	90,68	141,8	89,67

⁺ Stupeň konverzie toluénu na K 10 je bratý ako 100 %.

Tabuľka č. 2

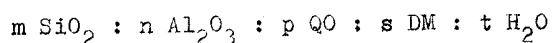
katalyzátor	konverzia o - xylénu % mol pri teplote				
	300 °C	325 °C	350 °C	375 °C	400 °C
KIK	58,38	67,43	73,72	76,24	78,42
K 11	80,07	81,14	82,20	82,27	82,74
K 12	67,09	73,97	78,21	80,55	81,38
K 15	61,73	73,29	76,54	78,09	80,87
K 17	78,73	79,69	80,92	82,38	83,43

Tabuľka č. 3

Katalyzátor	reakčný čas 60 min.		reakčný čas 20 min.		reakčný čas 3 min.
	konverzia	výťažok	konverzia	výťažok	extrapolovaná konverzia
	% hmot.	benzínu % hmot.	% hmot.	benzínu % hmot.	% hmot.
KKK	32,0	25,7	39,8	29,8	58,0
K 11	48,3	34,2	62,5	38,7	99,0
K 12	45,1	31,5	59,4	35,2	95,1
K 17	33,1	26,8	48,5	34,3	92,6

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Viaczložkový katalyzátor pre katalytickú konverziu uhľovodíkov alebo zmesí uhľovodíkov ako je katalytické krakovanie, alkylácia, dezalkylácia, transalkylácia, izomerizácia, polymerizácia, disproportionálna reakcia a podobné typy konverzií na kyslých katalyzátoroch vyznačený tým, že je zložený z komponentov A, B, C, pričom komponent A je syntetický vrstevnatý hlinitokremičitan so sumárnym empirickým vzorcom



v ktorom znamená

SiO_2 kysličník kremičitý

Al_2O_3 kysličník hlinitý

QO kysličník kovu vybraného zo skupiny zahrňujúcu meď, berýlium, zinok, nikel, kobalt a ich vzájomné zmesi,

D ekvivalent aniónu vybraného zo skupiny pozostávajúcej z hydroxylového aniónu, fluoridového aniónu, aniónu kyslíka a ich vzájomných zmesí,

M ekvivalent vymeniteľného kationu vybraného zo skupiny obsahujúcej kationy vodíka, amónia, alkalického kovu, kovu alkalických zemín a ich vzájomných zmesí,

H_2O vodu pričom,

m má v molárnych pomeroch hodnotu od 2,01 do 3,97

n má v molárnych pomeroch hodnotu od 0,02 do 2,96

p má v molárnych pomeroch hodnotu od 0,03 do 3,50

s má v molárnych pomeroch hodnotu od 0,03 do 1,00

t má v molárnych pomeroch hodnotu od 3,5 do 5,10 pri 60 % relatívnej vlhkosti,

komponent B je vybraný zo skupiny, ktorá zahrňuje aluminu, silikagél a/alebo kryštalické hlinitokremičitany ako napríklad zeolity typu X, zeolity typu Y, halloyzit, prírodný a/alebo syntetický montmorillonit, kaolinit, prírodný mordenit, klinoptilolit a/alebo

bo ich vzájomné zmesi,

komponent C je syntetický mordenit dealuminovaný na molový pomer $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ v rozmedzí od 11 : 1 do 80 : 1, pričom vzájomné pomery jednotlivých komponentov sú v rozmedzí od 15 % do 90 % hmot. pre komponent A, od 1 % do 80 % hmot. pre komponent B a od 1 % do 80 % hmot. pre komponent C.

2. Viaczložkový katalyzátor pre katalytickú konverziu uhľovodíkov podľa bodu 1. vyznačený tým, že kryštalické hlinitokremičitany obsiahnuté v predmetnom katalyzátore boli iónovým postupom prevedené do H-formy alebo amóniovej formy tak, že stupeň iónovymeny dosiahol minimálne 30 %, výhodne vyššie 80 %.
3. Spôsob výroby viaczložkového katalyzátora pre katalytickú konverziu uhľovodíkov podľa bodov 1. a 2. vyznačený tým, že spočíva v homogenizácii jednotlivých komponentov v suchom stave a/alebo homogenizácii jednotlivých komponentov spolu s demineralizovanou alebo destilovanou vodou, ktorá bola pridaná v množstve od 10 % do 85 % hmot. z hmotnosti zmesi komponentov, ďalej v tvarovaní homogenizovanej zmesi na extrudáty žiadaného tvaru a rozmerov a sušení týchto extrudátov pri teplote od 70 °C do 150 °C, a kalcinácii vysušeného katalyzátora pri teplote od 150 °C do 680 °C, s výhodou od 350 °C do 550 °C.