



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

265227

(11) (B2)

(13)

(51) Int. Cl.⁴

B 01 J 29/28

(22) Přihlášeno 08 12 86
(21) PV 9008-86.L
(30) Právo přednosti od 05 08 86 US (893,430)

(40) Zveřejněno 12 01 89

(45) Vydáno 15 12 89

(72) Autor vynálezu

EVANS WAYNE ERROL, HOUSTON, TEXAS (US)

(73) Majitel patentu

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B. V., HAAG (NL)

(54) Způsob výroby ferrieritu

(57) Způsob výroby ferrieritu, při kterém se výchozí vodná směs, obsahující alespoň jednu sloučeninu křemíku, alespoň jednu sloučeninu hliníku, alespoň jednu sloučeninu alkalického kovu M a alespoň jednu organickou sloučeninu dusíku RN ze skupiny zahrnující piperidin, pyridin, allylovými skupinami substituované piperidiny a pyridiny, piperazin, 4-pikolin a 4-pikolin-N-oxid, zpracovává při teplotě v rozmezí od 100 do 400 °C a při tlaku 0,1 až 10 MPa po dobu alespoň 10 hodin do vzniku krystalického ferrieritu. Ve výchozí směsi jsou jednotlivé sloučeniny přítomny v poměrech: $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O} = 7,3$ až $15,6$, $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 15,6$ až $35,7$, $\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 5$ až 500 , a $\text{RN}:\text{SiO}_2 = 0,05$ až $1,0$.

Vynález se týká způsobu výroby ferrieritu, kterého se používá jako katalyzátoru (nosiče) při odparafinování minerálních olejů s vysokým viskozitním indexem (HVI).

Podle dosavadního stavu techniky je známo, že jestliže se mají katalyticky odparafinovat poměrně lehké mazací oleje, jako například oleje o viskozitním indexu v rozmezí 100 až 150, potom je možno udržet vyšší viskozitní index jedině v případě, že se olej odparafinuje v přítomnosti katalyzátoru na bázi ferrieritu. Jedním způsob katalytického hydrogenačního odparafinování ropné suroviny, jako jsou destiláty a zbytkové těžké frakce, se provádí v přítomnosti katalyzátoru tvořeného syntetickým ferrieritovým zeolitem s alespoň jedním kovem ze skupiny zahrnující kovy VIB, VIIb a VIIIb skupiny periodické soustavy prvků. V této souvislosti se mluví skupiny periodické soustavy prvků uvedené v příručce "Handbook of Chemistry and Physics", 55. vydání, nakladatelství CRC Press, Ohio, USA (1975). Patent Spojených států amerických č. 4 343 692 z roku 1982 se týká takového postupu, při kterém je možno dosáhnout zachování výhodného viskozitního indexu, které předtím nebylo možné. Postup podle tohoto patentu se týká zejména časově účinného způsobu výroby prekursoru ferrieritového katalyzátoru, jehož odparafinovací schopnost (po přeměně v H-formu) byla vhodně využita Winquistem v patentu Spojených států amerických č. 4 343 692.

Jednou z metod přípravy katalyzátoru, jehož použití je popsáno v posledně uváděném patentu, je způsob výroby ferrieritu popsán Nannem a spolupracovníky v patentu Spojených států amerických č. 4 251 499. Molární složení výchozího materiálu je v tomto patentu doloženo třinácti různými příklady; podle žádného z nich se však nedosáhne získání poměrně čistého ferrieritového materiálu. Poměr množství výchozích složek, tedy oxidu hlinitého a oxidu sodného k oxidu křemičitému jednak přesahuje úzké rozmezí uvedené v předmětném vynálezu, jednak je nižší než toto rozmezí. Bez ohledu na molární poměry uváděné Nannem a spolupracovníky se pro přípravu katalyzátoru s dostatečnou katalytickou účinností, který se potom používá k získání mazacích olejů s vysokým viskozitním indexem odparafinovaného mazacího oleje obsahujícího původně parafin, uvádí použití reakční doby v délce alespoň 113 hodin. Postup podle předmětného vynálezu představuje zlepšení postupu výroby ferrieritového katalyzátoru, popsaného Nannem a spolupracovníky, a krok vpřed v technologii výroby tohoto katalyzátoru.

V patentu Spojených států amerických č. 4 017 590 se popisuje výroba syntetického ferrieritu během 2 až 96 hodin při teplotě v rozmezí od 230 do 310 °C bez použití dusíkatého nosičového prekursoru. Molární poměr hliníku a celkového množství alkalických látek je mnohem větší, než je tomu v předmětném vynálezu, a kromě toho se během krystalizace pracuje s uhlíčitanovým/hydrogenuhlíčitanovým pufrem. Prekursor ferrieritového katalyzátoru obsahující alkalický kov, se podle vynálezu připravuje krystalizací bez přítomnosti oxidu uhličitého. Rovněž použití velkého množství hliníku, jako je tomu při postupu podle patentu Spojených států amerických č. 4 017 590 (autor Cormier a kol.), by mělo za následek nedokonalou krystalizaci ferrieritu obsahujícího alkalický kov.

Cílem uvedeného vynálezu je vyvinout postup výroby prekursoru ferrieritového katalyzátoru, který by bylo možno uskutečnit v co možná nejkratší krystalizační době, aby ferrierit v H-formě, odvozený od tohoto prekursoru, měl maximální katalytickou účinnost. Specifické molární poměry určitých složek jsou rozhodující pro dosažení maximálního možného zkrácení krystalizační doby ferrieritu s obsahem alkalického kovu.

Podstata způsobu výroby ferrieritu podle uvedeného vynálezu spočívá v tom, že se výchozí vodná směs obsahující alespoň jednu sloučeninu křemíku, alespoň jednu sloučeninu hliníku, alespoň jednu sloučeninu alkalického kovu M a alespoň jednu organickou sloučeninu dusíku RN ze skupiny zahrnující piperidin, pyridin, allylovými skupinami substituované piperidiny, a pyridiny, piperazin, 4-pikolin a 4-pikolin-N-oxid, zpracovává při teplotě v rozmezí od 100 °C do 400 °C a při tlaku v rozmezí od 0,1 do 10 MPa po dobu alespoň 10 hodin do vzniku krystalického ferrieritu, přičemž ve výchozí uvedené směsi jsou jednotlivé uvedené sloučeniny přítomny v níže uvedených molárních poměrech, kde sloučeniny hliníku, křemíku a alkalického kovu se počítají jako oxidy:

$\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O} = 7,3 \text{ až } 15,6$
 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 15,6 \text{ až } 35,7$
 $\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 5 \text{ až } 500, \text{ a}$
 $\text{RN}:\text{SiO}_2 = 0,05 \text{ až } 1,0.$

Postup podle uvedeného vynálezu představuje zlepšení způsobů výroby ferrieritu, které jsou popsány v patentech Spojených států amerických č. 4 251 499 a 4 017 590. Postupem výroby ferrieritu podle uvedeného vynálezu se hlavně dosáhne zkrácení doby potřebné k získání použitelného prekursoru katalyzátoru tím, že se ve vodné směsi upraví a udržuje speciální molární poměr jednotlivých složek. Jak bude v dalším textu uvedeno a na připojeném obrázku znázorněno (viz obr. 1), je nutno dosáhnout určité cílové oblasti poměru jak sloučeniny hliníku, tak sloučeniny alkalického kovu (M) ke sloučeninám křemíku dříve, než vodná směs začne krystalovat, a když se dosáhne této cílové oblasti molárních poměrů, začne krystalizace, přičemž v poměrně krátkém čase vznikne prekursor ferrieritového katalyzátoru.

Tento prekursor ferrieritového katalyzátoru je možno následně přeměnit v syntetický ferrierit v H-formě, kterého lze použít jako katalyzátoru (nosiče) při katalytickém odparafinování a jiných konverzních postupech, jako jsou krakování, izomerizace, dealkylace a hydrogenační krakování.

Výhodně se ve vodné výchozí směsi použije jako sloučeniny alkalického kovu sodíku. Molární poměr sloučeniny sodíku a sloučeniny hliníku ke sloučenině křemíku, vyjádřené jako oxidy uvedené sloučeniny sodíku, sloučeniny hliníku a sloučeniny křemíku, jsou ekvivalentní přítomnosti 1,60 až 3,40 molu oxidu sodného na 25 molů oxidu křemičitého, a přítomnosti 0,7 až 1,6 molu oxidu hlinitého na 25 molů oxidu křemičitého; voda je přítomna v molárním poměru 5 až 500 molů vody na 1 mol oxidu křemičitého; uvedená sloučenina dusíku je přítomna v molárním poměru 0,05 až 1,0 mol sloučeniny dusíku na 1 mol oxidu křemičitého a molární poměr oxidu sodného k oxidu hlinitému je větší než 1.

K tomu, aby se dosáhlo rychlého vzniku ferrieritu vykrystalováním, je u předmětného vynálezu rozhodující přidat do výchozí směsi sloučeninu nebo sloučeniny hliníku, vyjádřené jako oxid, ve specifickém molárním poměru 0,70 až 1,6 molu hliníku nebo sloučenin hliníku na 25 molů sloučeniny nebo sloučenin křemíku, vyjádřeno jako oxid křemičitý.

Výhodně činí molární poměr $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{M}_2\text{O}$ ve výchozí vodné směsi 25 $\text{SiO}_2:(0,9 \text{ až } 1,1)-\text{Al}_2\text{O}_3:(2,3 \text{ až } 2,7)\text{M}_2\text{O}$.

Ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu se použije výchozí směs obsahující jakožto sloučeninu alkalického kovu křemičitan sodný, jakožto sloučeninu hliníku síran hlinitý a jakožto sloučeninu křemíku silikagel a/nebo křemičitan sodný. Výhodné je rovněž použít výchozí směs obsahující jakožto organickou sloučeninu dusíku piperidin nebo alkylpiperidin.

Ve výhodném provedení se ionty alkalického kovu přítomné v krystalickém ferrieritovém produktu nahradí ionty vodíku iontovou výměnou.

Rovněž je výhodné, jestliže se do ferrieritového produktu vpraví iontovou výměnou paladium.

K výrobě syntetického ferrieritu s obsahem alkalického kovu je možno použít oxidu kteréhokoliv alkalického kovu, například oxidu lithného nebo oxidu draselného, avšak nejlepší výsledky se dosáhne s oxidem sodným, čímž se získá ferrierit v Na-formě. K přeměně ferrieritu s obsahem alkalického kovu, získaného postupem podle vynálezu, v katalyticky účinnou podobu se ionty alkalického kovu, přítomné v tomto produktu, nahradí ionty vodíku, výhodně postupem výměny iontů, například s použitím roztoku amonné sloučeniny nebo kyseliny. Pro vznik prekursoru katalyzátoru, tvořeného ferrieritem v Na-formě, je velmi důležitá přítomnost organické sloučeniny dusíku a její složení. Podle velmi výhodného provedení je touto sloučeninou dusíku piperidin nebo alkylpiperidin. Jako příklad alkylpiperidinu je možno uvést ty sloučeniny,

u nichž je alkylový substituent vázán na atom uhlíku piperidinové molekuly, jako je tomu u 2-methyl-, 3-methyl-, 4-methyl-, 2-ethyl-, 3-ethyl- a 2-propyl-piperidinu. Použitelné jsou rovněž piperidiny, u nichž je alkylový substituent vázán na atom dusíku piperidinové molekuly, jako je tomu u 1-methyl-, 1-ethyl-, 1-propyl-, 1-butyl-, 1-pentyl-, 1-oktyl-, 1-dodecyl-piperidinu. Rovněž je možno použít u jiných sloučenin obsahujících dusík, jako jsou piperazin, alkylpyridin, 4-pikolin-N-oxid a 4-pikolin, přičemž nejvýhodnějšími sloučeninami obsahujícími dusík jsou piperidin a alkylpiperidiny. Za sloučeniny obsahující dusík, vhodné pro použití v postupu podle vynálezu, lze též považovat derivatizované pyridiny a piperidiny.

Množství alkalického kovu, hliníku a křemíku se vyjadřují na bázi jejich oxidových forem, avšak nemusí se přidávat do gelu jako takové. Například hliník je možno přidat v podobě soli, jako je síran hlinitý, alkalický kov se může přidávat v podobě hydroxidu, zatímco křemík je možno přidat v podobě soli, například křemičitanu sodného, nebo v podobě oxidu, jako je silikagel.

Vodná směs se udržuje, výhodně hydrotermálně, na teplotě v rozmezí od 100 do 400 °C, ve výhodném provedení postupu podle vynálezu v rozmezí od 150 do 250 °C, a při tlaku v rozmezí od 0,1 do 10 MPa, s výhodou při vlastním tlaku, čímž se krystalizací z vodné směsi získá tuhý produkt, jímž je ferrierit s obsahem alkalického kovu, který po oddělení od matečného louhu se vhodně kalcinuje, výhodně na vzduchu při teplotě 500 až 700 °C po dobu v rozmezí od 2 do 5 hodin, za účelem odstranění okludovaného aminu. Až dosud panoval názor, že k dosažení v podstatě úplné krystalizace je nutné nechat původní složky gelu, obsahující předepsanou sloučeninu dusíku, krystalovat po dobu delší než 100 hodin. Nyní však bylo zjištěno, že pokud molární poměry oxidu alkalického kovu k oxidu křemičitému a oxidu hlinitému k oxidu křemičitému se udržují v požadované oblasti, může být tato doba krystalování překvapivě zkrácena až i na sedminu. Tato zkrácená doba krystalizace činí ve většině případů více než 10 hodin, s výhodou více než 11 hodin, poněvadž krystalizace obvykle nebude v žádném případě dokonalá před uplynutím této doby a kterýkoliv hlinítokřemičitan, izolovaný před uplynutím této krystalizační doby, bude zpravidla amorfni nebo částečně amorfni hlinítokřemičitan. Minimální krystalizační doba činí 10 nebo 11 hodin, avšak přesnou minimální dobu krystalizace nelze prostě zjistit. Je nutno si též uvědomit, že ihned po začátku krystalizace ferrieritu v Na-formě rychle spěje ke konečnému vykryštalování během velmi krátké doby. Jak je patrné z dále uvedených obrázků (viz obr. 4), nebude mít krystalizace prekurzoru katalyzátoru po další dobu za následek podstatné zvýšení katalytické účinnosti odvozeného ferrieritu v H-formě. Překvapivě bylo též zjištěno, že katalytická účinnost ferrieritu v H-formě se ve skutečnosti poněkud sníží, když doba krystalování přesáhne 20 hodin, ačkoliv důvod této neočekávané ztráty katalytické účinnosti následkem přetažené hydrotermální krystalizace není docela jasný. Je však možné, že toto snížení katalytické účinnosti je možno připsat na vrub určité změně velikosti mikrokryсталů. Vynález zahrnuje všechny doby krystalizace vyvolané hydrotermálním zpracováním, včetně časového období, kdy již není vhodné pokračovat v krystalování hydrotermálním postupem.

Aby se ještě více zlepšila katalytická účinnost ferrieritu připraveného postupem podle uvedeného vynálezu, je výhodné vpravit do získaného ferrieritu, který je před vpravením níže uvedeného kovu nejlépe v H-formě, alespoň jeden kov ze skupiny sestávající z kovů VIb, VIIb a VIII skupiny periodické soustavy prvků, jakýmkoliv známým způsobem, jako je suchá impregnace, impregnace, srážení nebo výměna iontů.

Katalyzátor na bázi ferrieritu, připravený postupem podle uvedeného vynálezu, je možno použít k odparafinování uhlovodíkových olejů katalytickým odparafinovacím postupem.

Postup katalytického odparafinování se vhodně provádí při teplotě v rozmezí od 150 do 500 °C, za tlaku vodíku 0,5 až 20 MPa, při průtoku suroviny v rozmezí od 0,1 do 10 kg/1/h a při poměru množství vodíku k množství oleje 100 až 2 500 nl/kg. Výhodně se tento postup provádí při teplotě 230 až 450 °C, za tlaku vodíku 1 až 10 MPa, při průtoku 0,3 až 3 kg/1/h a při poměru množství vodíku k množství oleje 200 až 2 000 nl/kg.

Postup podle uvedeného vynálezu bude v dalším blíže ilustrován příklady provedení, které dokládají rozhodující důležitost poměrů množství oxidu alkalického kovu k množství oxidu křemičitého a množství oxidu hlinitého k množství oxidu křemičitého. Přiložené výkresy graficky znázorňují souhrn výsledků dosažitelných při použití postupu podle vynálezu. Dále popsané příklady a přiložené výkresy vynálezu nikterak neomezují, slouží pouze k objasnění, jak používat a jakým způsobem konkrétně provést postup podle vynálezu za účelem získání prekursoru ferrieritového katalyzátoru nebo z něho výměnou iontů připraveného ferrieritu v H-formě.

Obr. 1 představuje grafické znázornění asi 35 složení hlinitokřemičitanů s kritickou cílovou oblastí počtu molů oxidu hlinitého a oxidu alkalického kovu na 25 molů oxidu křemičitého.

Jednotlivé symboly použité na obr. 1 znamenají:

-  - ferrierit, který je prakticky neznečištěn jinými typy zeolitů,
-  - znečištěný ferrierit,
-  - ferrierit-magadit,
-  - mordenit,
-  - ferrierit/mordenit,
-  - převážně amorfni materiál.

Obr. 2 představuje grafické znázornění účinnosti (definované jako teplota T ve $^{\circ}\text{C}$ v reaktoru, potřebná k dosažení teploty tuhnutí oleje $-6,6^{\circ}\text{C}$) výsledného ferrieritového katalyzátoru v H-formě, odvozeného od ferrieritu v Na-formě, u něhož se při konstantním množství oxidu hlinitého mění molární množství oxidu sodného vztahované na 25 molů oxidu křemičitého.

Obr. 3 představuje grafické znázornění účinnosti (definované jako v případě znázorněném na obr. 2) ferrieritu v H-formě odvozeného od připraveného ferrieritového katalyzátoru v Na-formě majícího při konstantním množství oxidu sodného proměnlivý molární poměr oxidu hlinitého ke 25 molům oxidu křemičitého.

Graf na obr. 4 dokládá, že délky doby pokračujícího hydrotermálního zpracování není rozhodující provznik ferrieritu v Na-formě, jakmile tento již získal krystalickou podobu.

Graf na obr. 5 ukazuje poměrnou účinnost (definovanou jako v případě znázorněném na obr. 2, avšak s opačnou stupnicí teplot) ferrieritového katalyzátoru v H-formě, odvozeného od vykrytalovaného ferrieritu v Na-formě, potom co posledně jmenovaný podstoupil hydrotermální zpracování po dobu v rozmezí od 10 až 110 hodin.

Příklad 1

Při těchto pokusech bylo použito předpisu pro syntézu, u něhož molární poměry $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}:\text{piperidin}$ se rovnají $25,0:xx:yy:518:9,8$, kde množství oxidu hlinitého je xx a množství oxidu sodného je yy . Jednotlivé složky podle těchto předpisů se vnesou do autoklávu opatřeného míchadlem a udržovaného celkem 16 hodin na teplotě 155 až 160°C . Po ochlazení

se obsah autoklávu sfiltruje, promyje vodou, suší přes noc při teplotě 125 °C a žíhá na vzduchu k odstranění okludovaného aminu. Získané syntetické ferrierity v Na-formě se přemění ve ferrierity v H formě výměnou iontů s dusičnanem amonným, po níž následuje kalcinace a výměna iontů s paládiumpentamindinitrátem, načež se zkouší jejich katalytická účinnost při odparafinování hydrogenačně zpracovaného, fenolem extrahovaného arabského lehkého oleje, majícího teplotu tuhnutí a chemické složení uvedené v tabulce 1.

T a b u l k a 1

Teplota tuhnutí:	24 °C
měrná hmotnost:	848,6 kg.m ⁻³
elementární analýza:	C 86,19 % hmotnosti
	H 13,79 % hmotnosti
	N 11 ppm
	S 980 ppm

Podmínky při odparafinování: tlak 8,5 MPa při poměru množství vodíku k množství oleje 900 Nl.kg⁻¹ a hodinovém průtoku kapaliny 1,0 kg.l⁻¹.h⁻¹. V tabulce 2 jsou uvedeny molární obsahy oxidu hlinitého a oxidu sodného na 25 molů oxidu křemičitého, použité při krystalování prekursoru ferrieritového katalyzátoru v Na formě, z něhož pak byl připraven ferrierit v H formě. Příslušná množství oxidu sodného a oxidu hlinitého v tabulce 2 jsou opatřena poznámkou "ano", jestliže jsou uvnitř cílové oblasti, nebo poznámkou "ne", jestliže jsou mimo tuto oblast. Požadované cílové oblasti je dosaženo pouze tehdy, jestliže jak u oxidu sodného, tak i u oxidu hlinitého je poznámka "ano", tedy u pokusů č. 1, 2, 5, 6, 9, 10, 20, 21, 23, a 29. Tam, kde bylo nutné stanovit kritičnost složení, byly provedeny zkoušky účinnosti odparafinování arabského lehkého oleje. Nejvyšší účinnost katalyzátoru jsou indikovány nejnižšími teplotami v reaktoru. I když je žádoucí téměř 100% krystalinita, je též možno s úspěchem pracovat s odparafinovacím katalyzátorem majícím krystalinitu nižší než 100 %, pokud jen účinnost postačuje k dosažení požadované teploty tuhnutí.

T a b u l k a 2

Pokus č.	Počet molů SiO ₂	Počet molů Al ₂ O ₃	Počet molů Na ₂ O	Teplota v reaktoru (°C) ¹	Krystalinita (%)	Krystalický produkt
1)	25,0	1,07 (ano)	2,48 (ano)	252	-	ferrierit
2)	25,0	1,35 (ano)	2,48 (ano)	254	93	ferrierit
3)	25,0	1,07 (ano)	4,32 (ne)	257	-	ferrierit a mordenit
4)	25,0	0,62 (ne)	1,07 (ne)	261	-	ferrierit
5)	25,0	0,65 (ano)	2,46 (ano)	261	72	ferrierit
6)	25,0	1,75 (ano)	2,48 (ano)	261	85	ferrierit
7)	25,0	0,35 (ne)	4,62 (ne)	263	100	ferrierit
8)	25,0	2,00 (ne)	2,51 (ano)	nezkoušeno	71	ferrierit znečištěný mordenitem
9)	25,0	0,85 (ano)	2,46 (ano)	nezkoušeno	99	ferrierit
10)	25,0	1,07 (ano)	-3,08 (ano)	nezkoušeno	-	amorfní
11)	25,0	2,50 (ne)	-1,83 (ano)	nezkoušeno	-	amorfní
12)	25,0	1,10 (ano)	-1,20 (ne)	nezkoušeno	-	amorfní
13)	25,0	0,67 (ano)	-0,33 (ne)	nezkoušeno	-	amorfní
14)	25,0	1,75 (ano)	0,42 (ne)	nezkoušeno	-	amorfní
15)	25,0	0,50 (ne)	0,50 (ne)	nezkoušeno	-	amorfní
16)	25,0	1,25 (ano)	0,50 (ne)	nezkoušeno	-	ferrierit/- mordenit
17)	25,0	1,67 (ano)	1,17 (ne)	nezkoušeno	-	znečištěný ferrierit

T a b u l k a 2 pokračování

Pokus č.	Počet molů SiO ₂	Počet molů Al ₂ O ₃	Počet molů Na ₂ O	Teplota v reaktoru (°C) ¹	Krystalinita (%)	Krystalický produkt
18)	25,0	0,75 (ano)	1,25 (ne)	nezkoušeno	-	ferrierit
19)	25,0	1,50 (ano)	1,50 (ne)	nezkoušeno	-	ferrierit
20)	25,0	1,07 (ano)	1,75 (ano)	257	-	ferrierit
21)	25,0	1,07 (ano)	3,25 (ano)	256	-	ferrierit
22)	25,0	0,50 (ne)	1,75 (ano)	nezkoušeno	-	amorfní
23)	25,0	1,75 (ano)	2,25 (ano)	nezkoušeno	-	ferrierit s nečistotami
24)	25,0	0,35 (ne)	2,45 (ano)	nezkoušeno	-	ferrierit s mordenitem
25)	25,0	2,50 (ne)	2,49 (ano)	nezkoušeno	-	ferrierit/- magadiit
26)	25,0	3,50 (ne)	2,54 (ano)	nezkoušeno	-	amorfní
27)	25,0	1,63 (ne)	2,63 (ano)	nezkoušeno	-	ferrierit
28)	25,0	2,25 (ne)	3,16 (ano)	nezkoušeno	-	ferrierit s mordenitem
29)	25,0	0,75 (ano)	3,25 (ano)	nezkoušeno	-	ferrierit
30)	25,0	2,00 (ne)	3,49 (ne)	nezkoušeno	-	ferrierit/- magadiit
31)	25,0	1,50 (ano)	3,50 (ne)	nezkoušeno	-	ferrierit s nečistotami
32)	25,0	1,67 (ne)	3,92 (ne)	nezkoušeno	-	ferrierit s mordenitem
33)	25,0	1,07 (ano)	6,17 (ne)	nezkoušeno	-	mordenit
34)	25,0	0,25 (ne)	3,92 (ne)	nezkoušeno	-	ferrierit s mordenitem
35)	25,0	0,25 (ne)	6,20 (ne)	nezkoušeno	-	amorfní

1) Teplota nutná k získání odparafinovaného oleje s teplotou tuhnutí -6,6 °C za uvedených provozních podmínek

Je nutno zdůraznit, že katalyzátor, v němž byl kromě ferrieritu přítomen mordenit, měl počáteční účinnost srovnatelnou s účinností čistého ferrieritu v H formě, avšak viskozitní index odparafinovaného oleje byl nižší než viskozitní index oleje odparafinovaného za použití čistého ferrieritového katalyzátoru v H formě. Reakční teploty jsou uvedeny na obr. 1 vedle čísel pokusů. Některé z krystalických hlinitokřemičitanů nebyly zkoušeny vzhledem k časovému omezení. Zkoušení amorfních směsí by nebylo bývalo sloužilo žádnému rozumnému účelu.

Výsledky zkoušek účinnosti hlinitokřemičitanů vzniklých z výchozích směsí o složení jak uvnitř, tak vně cílové oblasti molárních poměrů oxidu hlinitého a oxidu sodného k oxidu křemičitému jsou uvedeny na obr. 1. Obr. 2 ukazuje příslušné katalytické účinnosti ferrieritu v H formě vzniklého výměnou iontů z ferrieritu v Na formě vykrytalovaného při konstantním poměru SiO₂:Al₂O₃ = 25,0:1,07 ve výchozí směsi.

Obr. 3 ukazuje příslušné katalytické účinnosti katalyzátorů odvozených od ferrieritu v Na formě připraveného podle předpisu, v němž množství oxidu sodného ve výchozí vodné směsi je konstantní, tedy poměr SiO₂:Na₂O = 25,0:2,48. Je zřejmé, že katalytická účinnost ve velké míře závisí jak na množství oxidu sodného, tak na množství oxidu hlinitého v poměru k množství oxidu křemičitého.

Oba tyto molární poměry musí být uvnitř specifického rozmezí, aby se dosáhlo pozorovaného velkého snížení teplot v reaktoru, při níž se získá mazací olej mající teplotu tuhnutí -6,6 °C. Z obr. 4 je patrný výsledek pokračujícího hydrotermálního zpracování hlinitokřemičitanu poté, co začala krystalizace. Čára A představuje ferrieritový katalyzátor v H formě

připravený způsobem podle vynálezu, zatímco čára B představuje katalyzátor připravený podle patentu US č. 4 251 499. Prodloužení hydrotermálního zpracování může ve skutečnosti snížit výslednou účinnost odvozeného katalyzátoru, jakmile je již dosaženo velmi rychlého průběhu krystalizace. Z obr. 4 je též patrné, že jestliže oxid hlinitý a oxid sodný jsou udržovány ve správných molárních poměrech, zkrátí se doba vykrystalování prekursoru katalyzátoru na přibližně 12 hodin, zatímco podle dosavadního stavu techniky představovaného patentem US 4 251 499 bylo zapotřebí téměř 113 hodin, dříve než ferrierit v Na formě vykrystaloval. Z těchto číselných údajů je rovněž zřejmá rychlá tvorba ferrieritu v Na formě, jakmile jednou krystalizace začne.

P ř í k l a d 2

V tomto příkladu byly prekursor ferrieritového katalyzátoru v Na formě připraveny za použití složek v poměrech, uvedených v prostředku cílové oblasti, a to sodíku a hliníku. Předpis složení odpovídá předpisu při pokusu č. 1, kde původní směs vykazuje před krystalizací poměry

$$\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 25,0:1,07$$

$$\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 25,0:2,48$$

$$\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O:piperidin} = 25,0:518:9,8$$

Doba trvání krystalizace byla u pokusů č. 36 až 49 měněna a u ferrieritu (tam, kde vykrystaloval) byl zjišťován jeho rentgenový ohybový obrazec. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

T a b u l k a 3

Pokus č.	Doba trvání krystalizace (v hodinách) za podmínek příkladu 1	Produkt zjištěný podle rentgenového ohybového obrazce
36	3	amorfní
37	11	Čistý ferrierit v Na formě
38	13	Čistý ferrierit v Na formě
39	15	Čistý ferrierit v Na formě
40	20	Čistý ferrierit v Na formě
41	21	Čistý ferrierit v Na formě
42	34	Čistý ferrierit v Na formě
43	45	Čistý ferrierit v Na formě
44	51	Čistý ferrierit v Na formě
45	65	Čistý ferrierit v Na formě
46	65	Čistý ferrierit v Na formě
47	83	Čistý ferrierit v Na formě
48	91	Čistý ferrierit v Na formě
49	104	Čistý ferrierit v Na formě

Doba trvání krystalizace je kritickým parametrem při výrobě čistého ferrieritu v Na formě, ačkoliv jakmile již trvá 10 až 20 hodin (opět uvažováno s molárními poměry hliníku a sodíku v cílové oblasti), pak další krystalizace již není produktivní, což znamená, že hydrotermální zpracování může pokračovat nekonečně, aniž by ovlivnilo jakost ferrieritu v Na formě, jak byl určen podle rentgenového difrakčního obrazce. Tyto údaje potvrzují doby krystalizace uvedené v horní části obr. 4. Je třeba zdůraznit, že ferrierit v Na formě získaný po 13 hodinách měl velmi dobrou jakost a od něho odvozený ferrierit v H formě byl vysoce účinným katalyzátorem, jak to ukazuje pokus č. 1 na obr. 1.

P ř í k l a d 3

Tento test byl proveden pro zjištění účinků pokračujícího hydrotermálního zpracování na účinnost ferrieritového katalyzátoru v H formě po uplynutí doby, kdy je již vykřystalování ferrieritu v Na formě úplné. Bylo použito předpisu z příkladu 2 (pokus č. 1), který byl opět v optimální cílové oblasti. Ferrieritový katalyzátor v H formě, odvozený z ferrieritu v Na formě, byl zkoušen na účinnost odparafinování arabského lehkého oleje ABL 100, popsaného v tabulce 1, za týchž zkušebních podmínek, jaké byly pro katalyzátory v pokusech č 1 až 7, 20 a 21. Výsledky těchto pokusů jsou uvedeny v tabulce 4.

T a b u l k a 4

Pokus č.	Trvání krystalizace za podmínek z příkladu 1	Teplota v reaktoru (°C) nutná k získání oleje s cílovou teplotou tuhnutí -6,6 °C
50	11	253
51	13	253
52	15	252
53	15	252
54	20	257
55	45	256
56	83	256
57	108	255

Obr. 5 ukazuje výsledky pokusů č. 50 až 55 zaměřených na zjištění aktivity, při nichž bylo hydrotermální zpracování skončeno po 20 nebo méně hodinách. U všech pokusů č. 50 až 53 bylo dosaženo podstatně lepší účinnosti než u pokusů s katalyzátory odvozenými od ferrieritu v Na formě krystalovaného více než 20 hodin. Důvody tohoto jevu nejsou dosud známy, je však možno předpokládat, že ferrierit v Na formě připravený způsobem podle vynálezu má odlišnou skladbu hmoty oproti ferrieritu připravenému jinými známými postupy.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby ferrieritu, vyznačující se tím, že se výchozí vodná směs obsahující alespoň jednu sloučeninu křemíku, alespoň jednu sloučeninu hliníku, alespoň jednu sloučeninu alkalického kovu M a alespoň jednu organickou sloučeninu dusíku RN ze skupiny zahrnující piperidin, pyridin, allylovými skupinami substituované piperidiny a pyridiny, piperazin, 4-pikolin a 4-pikolin-N-oxid, zpracovává při teplotě v rozmezí od 100 °C do 400 °C a při tlaku 0,1 až 10 MPa po dobu alespoň 10 hodin do vzniku krystalického ferrieritu, přičemž ve výchozí uvedené směsi jsou jednotlivé uvedené sloučeniny přítomny v níže uvedených molárních poměrech, kde sloučeniny hliníku, křemíku a alkalického kovu se počítají jako oxidy:

$$\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O} = 7,3 \text{ až } 15,6$$

$$\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 15,6 \text{ až } 35,7$$

$$\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 5 \text{ až } 500, \text{ a}$$

$$\text{RN}:\text{SiO}_2 = 0,05 \text{ až } 1,0.$$

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se ferrierit v Na-formě připraví použitím sloučeniny sodíku jakožto sloučeniny alkalického kovu ve výchozí směsi, načež se vzniklý krystalický produkt oddělí od matečného louhu a kalcinuje.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se použije výchozí směs obsahující jakožto sloučeninu alkalického kovu křemičitan sodný, jakožto sloučeninu hliníku síran hlinitý a jakožto sloučeninu křemíku silikagel a/nebo křemičitan sodný.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že se použije výchozí směs obsahující jakožto organickou sloučeninu dusíku piperidin nebo alkylpiperidin.

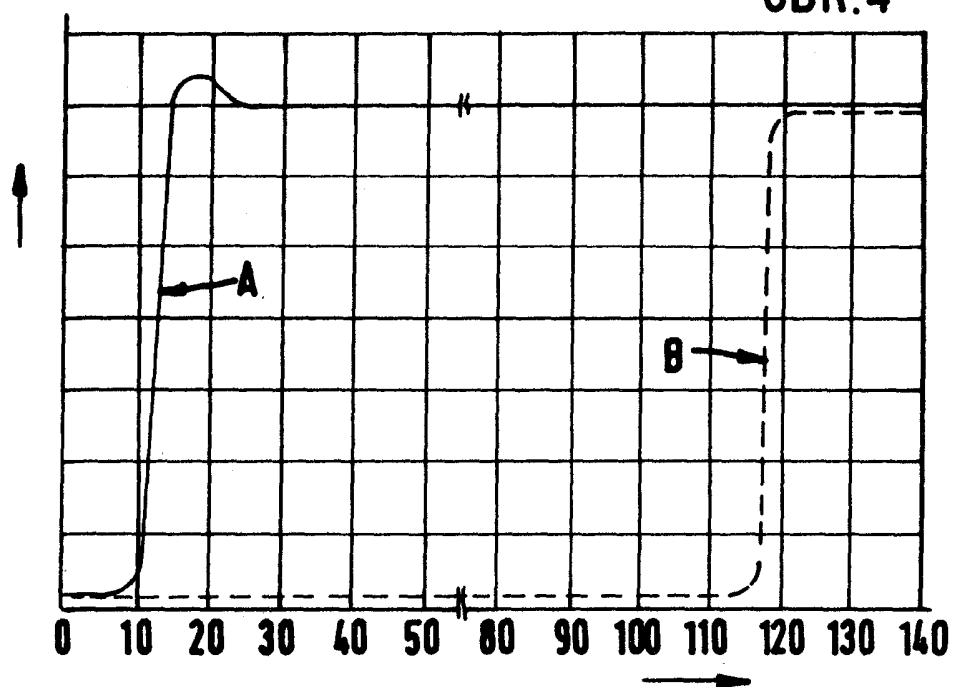
5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že molární poměr $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ je roven $25 \text{ SiO}_2:(0,9 \text{ až } 1,1)\text{Al}_2\text{O}_3:(2,3 \text{ až } 2,7)\text{M}_2\text{O}$.

6. Způsob podle bodů 1 až 5, vyznačující se tím, že ionty alkalického kovu přítomné v krystalickém ferrieritovém produktu nahradí ionty vodíku iontovou výměnou.

7. Způsob podle bodů 1 až 6, vyznačující se tím, že se do ferrieritového produktu vpraví iontovou výměnou paladium.

3 výkresy

OBR. 4



OBR. 5

