



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

269 653

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
B 01 J 29/10

(21) PV 3315-88,E

(22) Prihlásené 17 05 88

(40) Zverejnené 12 09 89

(45) Vydané 30 01 91

(75) Autor vynálezu

SMIEŠKOVÁ AGÁTA Ing., ŠEBÍK RUDOLF Ing.
CSc., UHLÍKOVÁ MILADA Ing., MATĚJČEK JO-
SEF Ing. CSc., MAŤAŠ MICHAL Ing. DrSc.,
BRATISLAVA
WICHTERLOVÁ BLANKA Ing. CSc., BERAN STA-
NISLAV RNDr. CSc., KUBELKOVÁ LUDMILA RNDr.
CSc., NOVÁKOVÁ JANA RNDr. CSc., PRAHA

(54)

Spôsob prípravy katalyzátora pre izomerizáciu C₈
aromátov

(57) Riešenie sa týka spôsobu prípravy katalyzátora pre izomerizáciu monocyklických alkylaromátov na báze zeolitov pentasilového typu s obsahom kovov VIII. skupiny periodickej sústavy vyznačujúci sa tým, že kationy hydrogennačného kovu sa do iónovýmienných polôh zeolitu v H alebo NH₄ forme zabudujú bez prítomnosti vodného roztoku ako transportného média kationov kovov reakciou v pevnej fáze prebiehajúcou medzi pevnou soľou kovu a teplotou rozkladu nad 200 °C a zeolitom pri opracovaní zmesi pri zvýšených teplotách. Týmto spôsobom sa získava aktívna zeolitická zložka katalyzátora a vyhovujúcou selektivitou a hydrogenačnou aktivitou k olefinom súčasne. Postup podľa vynálezu rieši problém technicky a časovo náročnej výmeny iónovej z vodného prostredia, problém likvidácie odpadných vod a neprípustnými nečistotami a problém manipulácie s drahých kovov.

Vynález sa týka spôsobu prípravy katalyzátora pre izomerizáciu monocyklických alkylaromátov na báze zeolitu pentasilového typu s obsahom hydrogenačného kovu z VIII. skupiny periodickej sústavy vyznačujúci sa tým, že kationy kovu sa do štruktúry zeolitu zabudovávajú iónovou výmenou bez prítomnosti vodného prostredia, ako nosného média kationov, reakciou v pevnej fáze prebiehajúcou medzi pevnou soľou kovu a zeolitom pri zvýšených teplotách.

Postup izomerizácie C_8 arómátov pre výrobu p-xylénu je v širokom meradle využívaný v priemysle. Od uvedenia prvej priemyselnej jednotky do chodu v r. 1958 v Japonsku, boli postupne vyvíjané účinnejšie a efektívnejšie katalyzátory pre tento účel.

K novým typom vysokoefektívnych katalyzátorov pre izomerizáciu zmesi C_8 arómátov patria katalyzátory na báze zeolitov pentasilového typu, najmä ZSM-5, ktoré boli uvedené do priemyselnej aplikácie fy. Mobil Oil Co. Spôsob izomerizácie C_8 arómátov použitím týchto typov katalyzátorov je popísaný napr. v US PAT č. 3 856 873, 4 300 014, 4 101 596, 4 100 214, 4 101 595, 4 584 423, 4 435 608, 3 957 621, 4 158 676, ČS. PAT 180 026, 207 609. Tvarová selektivita zeolitov pentasilového typu ako dôsledok ich štruktúry (kanálová, rozmery vstupných otvorov cca 0,54-0,56 nm, na priesečníku kanálov 0,9 nm) značne potláča reakcie prebiehajúce cez tvorbu objemného bimolekulového medzi-produktu (napr. disproporcionácie C_8 arómátov) ako aj priebeh reakcií vedúcich k tvorbe objemných ťažkodesorbiteľných uhlíkových úsad, čoho dôsledkom je vysoká selektivita katalyzátorov ako aj rezistencia vďaka koksovaniu. Izomerizácia C_8 arómátov na týchto typoch katalyzátorov sa môže viesť bez prítomnosti vodíka s katalyzátorom bez obsahu hydrogenačnej zložky. Vysokoúčinné sú aj katalyzátory modifikované kovom z VIII. skupiny periodickej sústavy pracujúce v prítomnosti vodíka. Spodná hranica pracovnej teploty katalyzátorov s obsahom hydrogenačného kovu nie je závislá na charaktere hydrogenačného kovu ak je lokalizovaný v intrakryštalických priestoroch zeolitu, čo je možné zabezpečiť vhodným postupom prípravy a aktivácie katalyzátora. Katalyzátory tohto druhu sú veľmi aktívne a selektívne pri podstatne nižších pracovných teplotách ako 400 °C (typické pracovné teploty pre bifunkčné katalyzátory typu platina / kryšt. aluminosilikát) s takými kovmi ako platina, paládium, nikel, pričom nedochádza k strate arómátov v dôsledku hydrogenácie aromatických kruhov.

Nízkotepločné izomerizačné katalyzátory na báze zeolitu pentasilového typu napriek prítomnosti hydrogenačného kovu pôsobia ako monofunkčné kyslé katalyzátory, etylbenzén konvertujú na produkty mimo C_8 arómátov, pri nižších teplotách prevažne disproporcionáciou popri dealkylácii pri vyšších (nad 360 °C) ku konverzii prispieva aj dealkylácia. Premenu etylbenzénu vznikajú C_{10} arómaty, benzén a C_2 uhľovodíky. Konverzia etylbenzénu na xylény hydrogenačným mechanizmom, ktorý je možný na bifunkčnom katalyzátore typu platina/kryštalický aluminosilikát prebieha len v nepatrnej miere a tvorba xylénov z etylbenzénu je bilančne nevýznamná. Zdrojom p-xylénu na uvedených typoch katalyzátorov sú xylénové izoméry prítomné v nástreku a pre dobrú účinnosť katalyzátora je potrebné zabezpečiť dostatočnú konverziu etylbenzénu a minimalizovať priebeh parazitných reakcií vedúcich k strate xylénov, hlavne disproporcionácie. Funkcia hydrogenačnej zložky v týchto typoch izomerizačných katalyzátorov spočíva v hydrogenácii olefínov, prevažne etylénu, vznikajúceho dealkyláciou etylbenzénu, čím sa znižuje koncentrácia prekursorov koksu nad katalyzátorom a tým sa predlžujú pracovné cykly medzi jednotlivými regeneráciami. Vysokú aktivitu k hydrogenácii olefínov majú drahé kovy, platina, paládium pri koncentrácii 0,1 % hm. v zeolite, dostatočne účinný je aj nikel v koncentrácii 0,5 - 1 % hm. v zeolite. Pri nánose aktívneho kovu na zeolitické nosiče sa s výhodou využívajú iónovými vlastnosťami zeolitov a postup spočíva v iónovej výmene napr. H^+ alebo NH_4^+ prítomných v zeolite za kation príslušného kovu z vodného roztoku jeho soli (chlorid, dusičnan, octan). Tento postup nánosu sa s výhodou používa aj pri príprave izomerizačného katalyzátora C_8 aromatických uhľovodíkov. Vzhľadom na to, že pri iónovej výmene sa uvoľňuje do roztoku H^+ alebo NH_4^+ , rozsah iónovej výmeny je určený ustanovujúcou sa rovnová-

hou medzi kationmi kovu, H^+ resp. NH_4^+ v roztoku a v zeolite. Z tohto dôvodu je dosť obtiažne riadiť rozsah iónovej výmeny bez stanovenia iónovymennej izotermy pre daný systém a navyše iónovymenná kapacita zeolitov vo vodnom roztoku je značne závislá od pH prostredia, v kyslom prostredí sa výrazne znižuje. Zeolity pentasilového typu majú relatívne malý počet iónovymenných miest a pre zakotvenie väčšieho množstva hydrogennačného kovu takto vedenou iónovou výmenou je potrebné pracovať v amoniakálnom roztoku solí kovov. Pri iónovej výmene nedochádza k úplnému vyčerpaniu roztoku, čo má za následok vznik odpadových vôd s obsahom neprípustných nečistôt.

Uvedené nevýhody rieši spôsob prípravy izomerizačného katalyzátora C_8 arómatov na báze zeolitu pentasilového typu s obsahom kovov VIII. skupiny periodickej sústavy, ktorý umožňuje zabudovanie kationov VIII. skupiny do iónovymenných polôh zeolitu bez prítomnosti vodného roztoku ako nosného média kovových iónov reakciou v tuhej fáze pri zvýšených teplotách, pri ktorých dochádza v zmesi obsahujúcej zeolit a tuhú soľ hydrogennačného kovu k iónovej výmene kationu soli za protóny štrukturálnych OH skupín zeolitu. Zabudovanie kationov hydrogennačného kovu do iónovymenných polôh zeolitu indikuje zníženie počtu štrukturálnych OH skupín v takto upravených zeolitoch detekované infračervenou spektroskopiou (IČ) v oblasti vibrácií štrukturálnych OH skupín a tepelne programovanou desorpciou NH_3 (TPDA), obnovenie počtu OH skupín pôvodného zeolitu po redukcii resp. iónovej výmene s NH_4^+ .

V tabuľke 1 sú uvedené charakteristiky zeolitov ZSM-5 po tepelnom opracovaní v prítomnosti solí Ni, Pd a kyslíčnika nikelnatého.

Tabuľka 1

Charakteristika zeolitov ZSM-5 tepelne spracovaných
v prítomnosti tuhých solí Pd, Ni a NiO

Charakteristika mechanickej zmesi				Teplota kalcinácie °C	Charakteristika zeolitu po tepelnom spracovaní		Uvolnený HCl mmol/g
Zeolit označ.	počet OH mmol/g TPDA/IČ	soľ	Násada Me mmol/g	doba kalc. n	Štrukturálne OH mmol/g TPDA/IČ		
					prítomné spotrebované		
HZSM-5(a)	0,91/0,90	-	-	500/1	0,91/0,90	-	-
- " -	0,91/0,90	NiCl ₂	0,30	400/6	0,33	0,58	0,58
- " -	- " -	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0,45	500/6	0,05	0,86	0,90
- " -	- " -	NiSO ₄ ·7H ₂ O	0,45	400/6	0,64	0,27	-
- " -	- " -	- " -	-	500/6	0,35	0,56	-
HZSM-5(b)	0,50/0,50	-	-	500/1	0,50/0,50	-	-
- " -	- " -	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0,102	500/6	0,29/930	0,21	0,21
- " -	- " -	-	-	-	0,48 ^c	0,02	-
- " -	- " -	-	-	-	0,47 ^d	0,03	-
- " -	- " -	PdCl ₂	0,102	500/6	0,29	0,21	0,21
- " -	- " -	Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	0,102	500/6	0,50	0,00	-
- " -	- " -	- " -	-	240/6	0,50	0,00	-
- " -	- " -	- " -	-	100/6	0,50	0,00	-
- " -	- " -	NiO	0,40	500/6	0,50	0,00	-

c - po redukcii v H_2 pri teplote $450^\circ C$

d - po iónovej výmene s NH_4NO_3

Vhodným zdrojom kationov sú halogenidy s výhodou chloridy, iónová výmena kationov za protóny štrukturálnych OH skupín zeolitu v ich prítomnosti prebieha prakticky kvantitatívne, vzniká plynný chlorovodík v množstve ekvivalentnom úbytku štrukturálnych OH

1.

Spôsob prípravy katalyzátora pre izomerizáciu zmesi C_8 aromatických na báze zeolitu pentasilového typu s obsahom hydrogenujaceho kovu z VIII. skupiny periodickej sústavy prvkov vyznačujúci sa tým, že kationy hydrogenujaceho kovu paládium, platiny, niklu a kobaltu sa do iónovymenných polôh zeolitu zabudovávajú iónovou výmenou v tuhej fáze kalcináciou zmesi obsahujúcej zeolit pentasilového typu a tuhú soľ hydrogenujaceho kovu, ktorej anión je stály do teploty $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ pri teplote 300 až $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ v prúde vzduchu, kyslíka alebo inertného plynu po dobu 1 až 10 hodín.

2.

Spôsob prípravy katalyzátora podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že zeolit pentasilového typu je vo vodíkovej alebo amoniakovej forme.

3.

Spôsob prípravy katalyzátora podľa bodov 1 a 2 vyznačujúci sa tým, že zdrojom kationov sú chloridy a sírany.

4.

Spôsob prípravy katalyzátora podľa bodov 1 až 3 vyznačujúci sa tým, že zmes obsahujúca zeolit a tuhú soľ je v práškovom alebo tvarovanom stave.

skupín zeolitu. Rozsah iónovej výmeny v prítomnosti halogénsolí je možné riadiť množstvom soli pridanej k zeolitu. Iónová výmena v prítomnosti síranu nikelnatého neprebehla pri teplote 500 °C kvantitatívne a nepozoruje sa únik kyseliny sírovej resp. jej rozkladných produktov. Pre kvantitatívnu iónovú výmenu v prítomnosti síranov sú potrebné teploty nad 500 °C. Katióny Ni prítomné v NiO nereagujú so štruktúrnymi OH skupinami zeolitu do teploty 500 °C, z vysokého bodu topenia NiO 1 900 °C sa dá predpokladať malá pohyblivosť Ni v mriežke pri teplote 500 °C. Kysličníky nie sú vhodným zdrojom katiónov hydrogennačných kovov pre iónovú výmenu v tuhej fáze. Iónová výmena v tuhej fáze neprebehla ani v prítomnosti octanu nikelnatého, ktorý sa na kysličník pri teplotách nad 250 °C rozkladá za vzniku CO, CO₂, acetónu, kyseliny octovej a vodíka ako bolo zistené tepelne programovaným vyhrievaním octanu nikelnatého vo vákuu s detekciou rozkladných produktov hmotnostnou spektrometriou. Iónová výmena v prítomnosti octanu nikelnatého neprebehla ani vtedy, keď zmes zeolitu a pevného octanu bola zohrievaná do teploty rozkladu octanu (250 °C) a ani po niekoľkodňovom stáťí vlhkej pasty vytvorenej prídavkom vody do zmesi zeolitu a pevného octanu nikelnatého. Iónová výmena v tuhej fáze je vysokoteplotná reakcia a teplotná závislosť rozsahu iónovej výmeny je závislá na charaktere aniónu použitej soli. Soli hydrogennačných kovov, ktorých anión sa do teploty 300 °C rozkladá za vzniku kysličníka hydrogennačného kovu nie sú vhodné pre iónovú výmenu v tuhej fáze.

Postup prípravy izomerizačného katalyzátora C₈ aromatických podľa vynálezu spočíva v mechanickom zmiešaní tuhej soli hydrogennačného kovu, ktorej anión sa do teploty 300 °C nerozkladá, s výhodou chloridov so zeolitom v H⁺ alebo v NH₄⁺ forme alebo so zmesou zeolitu a spojiva v množstve, ktoré zodpovedá požadovanému stupňu iónovej výmeny v zeolite. Zmes sa v práškovom alebo tvarovanom stave (tabletky, extrudáty, pelety) kalcinuje pri teplotách 300 až 800 °C (podľa vlastností soli) po dobu 1 až 10 hodín.

Postup prípravy izomerizačného katalyzátora C₈ aromatických podľa vynálezu je popísaný v nasledujúcich príkladoch, ktoré však neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Zeolit HZSM-5 s obsahom 0,5 mmol OH/g sa mieša s tuhým NiCl₂ · 6H₂O v množstve 0,102 mmol Ni²⁺/g zeolitu. Zmes sa dokonale zhomogenizuje a kalcinuje pri teplote 500 °C po dobu 6 hodín s nárastom teploty 10 °C/min. Vznikajúci plynný chlorovodík sa adsorbuje v demineralizovanej vode. Po ochladení sa zeolit mieša s hydrátom hlinitým v hmotnostnom pomere 30/70, prídavkom demineralizovanej vody sa vytvorí pasta vhodnej konzistencie a tvaruje sa extrudáciou. Extrudáty katalyzátora sa sušia a kalcinujú pri teplote 500 °C v prúde vzduchu po dobu 3 hodín s nárastom teploty 10 °C/min.

Príklad 2

Postup ako v príklade 1 s tým rozdielom, že zeolit sa mieša miesto nikelnatej soli s tuhým chloridom paládnatým v množstve 0,06 mmol Pd/g zeolitu.

Príklad 3

Zeolit HZSM-5 s obsahom 0,91 mmol OH/g sa mieša s hydrátom hlinitým (alumina) v hmotnostnom pomere 20/80 a táto zmes sa homogenizuje s tuhým chloridom nikelnatým v množstve 0,102 mmol Ni²⁺/g zeolitu. Po dokonalejšej homogenizácii sa zmes prídavkom demineralizovanej vody upraví na pastu vhodnej konzistencie, ktorá sa tvaruje extrudáciou. Tvarovaná zmes zeolitu, spojiva a tuhého chloridu nikelnatého sa kalcinuje pri teplote 500 °C po dobu 6 hodín s nárastom teploty 10 °C/min.