



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

211719

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
B 01 J 29/08

/22/ Prihlášené 04 02 80
/21/ /PV 720-80/

(40) Zverejnené 31 07 81

(45) Vydané 15 01 83

(75)

Autor vynálezu

HUDEC PAVOL ing., NOVANSKÝ JOZEF doc. ing. CSc.,
MORÁVEK ŠTEFAN ing. CSc., BRATISLAVA, ŠILHÁR STANISLAV ing., PEZINOK,
ŽIDEK ZDENO dr. ing. CSc. a ŠAMAJOVÁ EVA dr. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy kyslých a difunkčných katalyzátorov na konverziu uhlovodíkov

Vynález spadá do oboru petrochemických výrob. Rieši spôsob prípravy kyslých a difunkčných heterogénnych katalyzátorov pripravených z prírodných zeolitov, pričom zeolit sa jednorázovo alebo viacnásobne upravuje vodnými roztokmi minerálnych kyselín, alebo vodnými roztokmi zásad alebo roztokmi soli, alebo vo vode rozpustných soľami kovov Ib, II, IV, VI, VIII skupiny a skupiny vzácnych zemin alebo roztokom organického činidla, ako je kyselina etyléndiaminotetraoctová alebo jej dvojsodná soľ. Úprava sa uskutočňuje roztokmi 0,01 až 10 molárnymi, pri teplote 5 až 150 °C počas 0,1 až 100 hodín pri tlaku 0,1 až 10 MPa.

Ďalej sa zeolit vysušuje a kalcinuje pri teplote 350 až 1 000 °C, tlaku 0,01 až 10 MPa a počas 0,1 až 100 hodín. Tento postup sa opakuje 1 až 10krát, ďalej sa produkt použije alebo mieša s matricou.

Takto upravený katalyzátor sa impregnuje roztokom aspoň jednej zlúčeniny kovov Ib, II, IV, V, VI, VIII skupiny, kovov vzácnych zemin tak, aby výsledný obsah kovu v katalyzátore po kalcinácii pri teplote 600 °C a redukcii v prúde vodíka alebo vodík obsahujúcich plynov pri teplote do 500 °C bol 0,005 až 30 % hmotnostných.

Vynález sa týka spôsobu prípravy kyslých a difunkčných katalyzátorov na konverziu uhlovodíkov, pri izomerizačných a hydroizomerizačných reakciách, disproporcionačných a translaty-lačných reakciách alkylaromátov, hydrokrakovaní ropných frakcií alebo iných premenách uhlovodíkov, ako aj na adsorpciu uhlovodíkov a neuhlovodíkových plynov, pripravených z prírodných alumosilikátov, obsahujúcich 1 až 100 % kryštalickej zeolitovej formy - mordenitu alebo klinoptilolitu alebo ich zmesi.

Široký stupeň použitia kyslých a difunkčných heterogénnych katalyzátorov, charakteristický pre súčasný chemický priemysl požaduje katalyzátory s vysokou kyslou aktivitou a s nimi súvisiacim vysokým špecifickým povrchom a vysokou adsorbnou kapacitou a upravené katalyzátory s vysokou dispergovanou kontaktnou zložkou na kyslom nosiči - difunkčné katalyzátory. U klasických používaných kyslých katalyzátorov ako sú alumina, alumosilikát alebo hlinka je kyslá aktivita sústredená na nepravidelnom povrchu s veľmi rôznorodou distribúciou veľkosti pórov a dutín.

Syntetické zeolity sa pripravujú náročnou kryštalizáciou z roztokov alebo gólov veľmi čistých surovín, predovšetkým v čistej Na-forme. Ich kyslá katalytická aktivita a adsorbná schopnosť je však veľmi malá, a preto je ich potrebné ďalej upravovať niekoľkými spôsobmi alebo ich kombináciami, ktoré spočívajú v dekatiónovaní, t. j. príprave H-formy zeolitu tepelným rozkladom NH_4 -formy, v dealuminácii, t. j. extrakcii atómov hliníka minerálnymi kyselinami alebo organickými činidlami, vo výmene iónov, t. j. v úprave vlastností zeolitov iónmi Ib, II Bn IV, VI B a VIII skupiny periodickej tabuľky a iónmi vzácnych zemín a halogenizáciou t. j. úpravou kyslých vlastností zeolitov pôsobením halogénových derivátov uhlovodíkov na zeolit v niektorej fáze jeho úpravy.

Uvedené nedostatky v značnej miere odstraňuje spôsob prípravy kyslých a difunkčných heterogénnych katalyzátorov pripravených z prírodných zeolitov, obsahujúcich 1 až 100 % kryštalickej zeolitovej formy - mordenitu alebo klinoptilolitu alebo ich zmesi podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v jednorázovej alebo viacnásobnej úprave prírodného zeolitu vodným roztokom minerálnej kyseliny, ako je roztok kyseliny chlorovodíkovej, kyseliny sírovej, kyseliny dusičnej, kyseliny boritej, kyseliny fosforečnej, kyseliny fluorovodíkovej alebo vodným roztokom zásady, ako je roztok hydroxidu sodného, hydroxidu draselného, hydroxidu amónneho alebo roztokom soli ako je roztok dusičnanu amónneho, chloridu amónneho, uhličitanu amónneho, kyslého uhličitanu amónneho primárneho, sekundárneho alebo terciálneho, síranu amónneho, fluoridu amónneho, hydrofluoridu amónneho, vo vode rozpustných solí kovov I, II, IV, VI, VIII skupiny a skupiny vzácnych zemín alebo roztokom organického činidla, ako je kyselina etyléndiaminotetraoctová alebo jej dvojsodná soľ. Úprava, zabezpečujúca extrakciu atómov hliníka, získanie NH_4 -formy, prípadne iónovú výmenu za kovy I, II, IV, VI, VIII skupiny a skupiny kovov vzácnych zemín sa uskutočňuje s roztokmi 0,01 až 10 molárnymi, s výhodou 0,1 až 5 molárnymi, pri teplote 5 až 150 °C, s výhodou pri 90 až 105 °C, počas 0,1 až 100 hodín pri tlaku 0,1 až 1 MPa s výhodou 0,1 MPa.

Ďalej sa takto upravený zeolit vysušuje a kalcinuje v statickej alebo dynamickej atmosfére vodnej pary, amoniaku, dusíka, vzduchu, kyslíčnika uhličitého, kyslíka, chlóravodíka, chlór-ru alebo ich kombinácie alebo sa kalcinuje v stabilnej atmosfére svojich vlastných plynných produktov, a to pri teplote 350 až 1 000 °C, s výhodou pri 500 až 800 °C, tlaku 0,01 až 1 MPa, s výhodou 0,1 až 1 MPa, počas 0,1 až 100 hodín, s výhodou 1 až 6 hodín. Postup úpravy vodnými roztokmi minerálnych kyselín, zásad alebo solí a kalcinácia sa opakuje 1 až 10krát, po poslednej kalcinácii získaný produkt sa môže použiť alebo sa mieša s matricou, ktorou môže byť alfa, fi alebo gama-alumina, prírodný alebo syntetický alumosilikát, kysličník kremičitý, prírodná hlinka ako je bentonit, kaolinit, alebo halloyzit. Materiály použité ako matrica sa môžu použiť neupravené alebo upravené vodnými roztokmi minerálnych kyselín, zásad alebo solí.

Ďalej sa môže matrica upraviť prídavkom kovov VI a VIII skupiny alebo ich kombinácie tak, aby jeho obsah v katalyzátore bol 1 až 99 % hmotnostných s výhodou 30 až 70 hmotnostných.

V ďalšom sa takto upravený katalyzátor impregnuje roztokom aspoň jednej zlúčeniny kovov Ib, II, IV, V, VI, VIII skupiny, kovov vzácnych zemin, vo forme roztoku soli, komplexnej zlúčeniny alebo kyseliny, a to tak, aby výsledný obsah kovu v katalyzátore po kalcinácii pri teplote 600 °C v redukcii v prúde vodíka alebo vodík obsahujúcich plynov pri teplote do 500 °C bol 0,005 až 30 % hmotnostných.

Ďalej sa môže kyslá aktivita katalyzátora upraviť halogénom halogenovodíkom alebo halogén-obsahujúcou zlúčeninou, s výhodou chlorovodíkom alebo fluorovodíkom, pri teplote 0 až 600 °C, tlaku 0,01 až 100 MPa spôsobom statickým alebo dynamickým v niektorej z hore popisovaných fáz úpravy katalyzátora, a to tak, aby obsah halogénu vo výslednom katalyzátore bol 0,01 až 15 % hmotnostných.

Výhodou použitého spôsobu prípravy kyslých a difunkčných halogénnych katalyzátorov je možnosť náhrady syntetických zeolitov, používaných ako katalyzátory po náročnej príprave a úprave do aktívnej formy. Popísaná úprava zahrňujúca deakationizáciu a dealumináciu zeolitovej kostry vplyvom teploty a špeciálneho prostredia zachováva pri prebiehajúcej hydrolýze pôvodnú štruktúru zeolitovej kostry. Opakovanou úpravou zeolitu vodnými roztokmi minerálnych kyselín, zásad, solí, resp. organických činidiel sa z prírodného zeolitu odstráni časť štruktúrneho hliníka, a aj podstatná časť vymeniteľných katiónov, ktoré boli umiestnené vnútri v póroch. Zeolit takto nadobudne vysoký špecifický povrch, ktorý mu dáva aj vysokú adsorbentnú kapacitu. Zároveň získava vysokú koncentráciu kyslých centier, a tým vysokú katalytickú aktivitu. Opísaná úprava zeolitu kombinovaná s ionovou výmenou s vodnými roztokmi kovov Ib, II, IV, V, VII skupiny a kovov vzácnych zemin zabezpečuje úpravu kyslej aktivity, ale predovšetkým získanie vysoko-dispergovanej kontaktnej zložky na kyslom nosiči - difunkčný katalyzátor.

Kyslá aktivita sa dá modifikovať aj halogenáciou upraveného zeolitu pôsobením halogénu, halogenovodíka alebo niektorého halogénuhlovodíka, pričom halogénom môže byť fluór alebo chlór.

Prírodný zeolit upravený takýmto spôsobom sa môže použiť priamo po tabletovaní alebo granulácii ako adsorbent alebo ako kyslý alebo difunkčný katalyzátor. Pre katalytické účely je však výhodné miešať ho s matricou, prípadne túto zmes impregnovat roztokmi, ktoré sú požadované ako kontaktná zložka pre heterogénne katalyzátory.

Spôsob prípravy kyslých a difunkčných katalyzátorov z prírodných alumosilikátov a ich účinnosť pre premenu uhlovodíkov je popísané v nasledujúcich príkladoch, pričom sa predmet vynálezu neobmedzuje len na uvedené príklady.

P r í k l a d 1

100 váhových dielov prírodného alumosilikátu s obsahom 75 % klinoptilobitu sa zmiešalo s 1 000 váhovými dielmi 0,5 N HCl a aktivovalo sa pri 90 °C 4 hodiny za stáleho miešania. Po usadení, premytí a prefiltrovaní zeolitu sa celý proces aktivácie s roztokom 0,5 N HCl opakoval ešte päťkrát. Po poslednom promytí sa aktivovaný prírodný zeolit vysušil pri 120 °C a kalcinoval 3 hod pri 450 °C.

P r í k l a d 2

1 váhový diel aktivovaného prírodného zeolitu - klinoptilobitu podľa príkladu 1, sa zmiešal s 1,5 váhovými dielmi gama-aluminy a zmes sa impregnovala roztokom H_2PtCl_4 tak, aby výsledný katalyzátor obsahoval po kalcinácii a redukcii 0,6 % hmotnostných Pt. Katalyzátor sa po vysušení kalcinoval pri 450 °C 3 hodiny, tabletoval a drtil na častice 0,3 až 0,6 nm a v reaktore sa redukoval prúdom vodíka 80 ml/min. pri 0,1 MPa, 500 °C počas 4 hodín.

P r í k l a d 3

Kyslá aktivita katalyzátora pripraveného spôsobom podľa príkladu 2 bola overená v procese hydroizomerizácie n-hexánu pri 290 °C, 2 MPa a priestorovej rýchlosti 1 h⁻¹. Zloženie produktov je v tabuľke 1:

T a b u l k a 1: Zloženie produktov hydroizomerizácie n-C₆ /pomer H₂:n - C₆ = 10:1 mol/mol/

uhľovodík	propán	C ₄	C ₅	C ₆	i-C ₄ /n-C ₄	i-C ₅ /n-C ₅	i-C ₆ /n-C ₆
/hm. %/	30,1	14,4	8,5	46,9	1,93	2,39	3,89

P r í k l a d 4

100 váhových dielov prírodného aluminosilikátu s obsahom 80 % mordenitu sa zmiešalo s 1 000 váhovými dielmi 1 N HNO₃ a aktivovalo pri 90 °C 4 hodiny zastáleného miešania. Po usadení a premytí a prefiltrovaní zeolitu sa celý postup aktivácie s 1 N HNO₃ opakoval ešte raz. Potom sa aktivoval ďalej roztokom 2N NH₄NO₃ za rovnakých podmienok 3krát. Po poslednom premytí sa aktívovaný prírodný mordenit vysušil pri 120 °C a kalcinoval pri 450 °C 3 hodiny.

P r í k l a d 5

1 váhový diel prírodného mordenitu aktívovaného spôsobom podľa príkladu 4 sa zmiešal s 2 váhovými dielmi gama-aluminy a impregnoval sa roztokom chloridu paladnatého PdCl₂ tak, aby výsledný katalyzátor po kalcinácii pri 450 °C a redukcii obsahoval 0,6 % Pd. Katalyzátor sa ďalej tabletoval, drtil, kalcinoval a redukoval ako v príklade 2.

P r í k l a d 6

Kyslé katalytické vlastnosti katalyzátora z príkladu 5 sa testovali v reakcii hydrokrakovania benzínovej frakcie v rozmedzí 120 až 200 °C pri 420 °C, 2,5 MPa, priestorovej rýchlosti 1 h⁻¹ a 1 000 obj. H₂ na objem suroviny. Výsledky sú uvedené v tabuľke 2.

T a b u l k a 2: Hydrokrakovanie benzínovej frakcie

uhľovodík	C ₁ až C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	i-C ₄ /n-C ₄	i-C ₅ /n-C ₅
hmot. %	0,99	26,11	32,05	23,05	11,12	6,68	2,03	2,01

P r í k l a d 7

100 váhových dielov prírodného aluminosilikátu s obsahom 90 % kryštalickej fázy - mordenitu sa zmiešalo s 1 000 váh. dielmi 0,5 N vodného roztoku hydroxidu sodného a refluxovalo 3 hod. Po usadení zeolitu, prefiltrovaní a premytí 1 000 váh. dielmi destilovanej vody sa proces s 0,5 N roztokom hydroxidu sodného opakoval druhý raz. Prefiltrovaný zeolit sa premýval horúcou destilovanou vodou do neutrálnej reakcie. Ku zvyšku po prefiltrovaní sa pridalo 1 000 váhových dielov 1 % dusičnanu amónneho a refluxovalo 3 hodiny. Po prefiltrovaní a premytí 1 000 váh. dielmi destilovanej vody sa proces iónovej výmeny s dusičnanom amónnym opakoval ešte 3krát. Zvyšný zeolit sa premýval destilovanou vodou a po prefiltrovaní sa sušil pri 105 °C.

Takto modifikovaný prírodný zeolit, označený ako forma A, sa rozdelil na dve časti: Časť zeolitu A sa kalcinovala v hlbokom lôžku pri 780 °C 3 hodiny, pričom rast teploty z 20 °C bol 5 °C/min a klesanie teploty prebiehalo tou istou rýchlosťou. Po vychladnutí sa 100 váhových dielov takto upraveného zeolitu 2x refluxovalo s 1 000 váh. dielmi 1 N kyseliny soľnej a 3x s 1 000 váh. dielmi 1 N dusičnanu amónneho a premývaním destilovanou vodou po každej

iónovej výmene. Po prefiltrovaní a premytí dest. vodou sa zeolit sušil pri 105 °C a kalcinoval pri 450 °C 3 hodiny. Táto forma prírodného zeolitu je označená ako forma B, a jej zloženie a povrchové vlastnosti sú v tabuľke 1.

Ďalšia časť zeolitu A sa kalcinovala v hlbokom lôžku pri 560 °C 3 hodiny za rovnakých podmienok. Po vychladnutí sa 100 váh. dielov zeolitu 3x refluxovalo s 1 000 váhovými dielmi dielmi kyseliny soľnej 2N a 5x s 1 000 váhovými dielmi 1N dusičnanu amónneho s premývaním destilovanou vodou po každej iónovej výmene. Po prefiltrovaní sa zeolit sušil a kalcinoval, ako je uvedené predtým, a zloženie a povrchové vlastnosti tejto formy prírodného zeolitu, označenej ako forma C, sú v tabuľke 3.

T a b u ľ k a 3 - Zloženie a povrchové vlastnosti pôvodného prírodného mordenitu a upravených foriem B a C.

	pôvodný prírodný mordenit %/	forma B %/	forma C %/
SiO ₂	69,24	79,64	79,38
Al ₂ O ₃	11,28	8,37	9,36
CaO	1,99	0,12	0,47
Na ₂ O	1,60	0,03	0,08
MgO	0,71	0,06	0,07
K ₂ O	2,02	0,11	0,15
Fe ₂ O ₃	1,07	0,49	0,40
H ₂ O	10,41	8,51	9,55
povrch /m ² /g/	135	299	204
objem pórov /cm ³ /g/	0,100	0,195	0,145

P r í k l a d 8

30 váhových dielov formy B prírodného zeolitu pripravovaného podľa príkladu 7 sa smiešalo so 70 váh. dielmi gama-aluminy, a táto zmes sa impregnovala roztokom chloridu paladnatého v kyselíne octovej tak, aby výsledný katalyzátor po kalcinácii pri 600 °C a redukcii obsahoval 0,5 % Pd na zmes 30 % formy B a 70 % aluminy. Katalyzátor sa tabletoval pri tlaku 5 MPa a po rozdrvení sa vybrala frakcia s priemerom častíc 0,3 až 0,6 mm. 10 cm³ katalyzátora bolo vložených do tlakového prietokového reaktora, kde bol redukovaný prúdom vodíka 300 ml/min pri 400 °C a 0,1 MPa počas 2 hodín.

P r í k l a d 9

Kyslá aktivita katalyzátora pripraveného podľa príkladu 8 bola preverovaná pri hydrokrakovaní n-oktánu pri teplote 330 °C, tlaku 2,0 MPa, priestorovej rýchlosti 1 h⁻¹ a mólovom pomere H₂:n - C₈ = 10:1, konverzia bola n-oktánu 89,5%-ná. Zloženie produktov hydrokrakovania je uvedené v tabuľke 4. S pripraveným katalyzátorom podľa príkladu 8 bola premeraná aj disproportionácia toluénu a transalkylácie toluénu a pseudokuménom pri teplote 430 °C, tlaku 1,6 MPa, priestorovej rýchlosti 2 h⁻¹ a mólovom pomere H₂:uhľovodíku = 10:1. Pomer vloženého toluénu:pseudokuménu bol 15:1 a 5:1. Zloženie produktov sledovanej reakcie je v tabuľke 5.

T a b u ľ k a 4 : Zloženie produktov hydrokrakovania n-oktánu

produkty - alkány - hmot. %						
C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	iC ₄ /nC ₅	iC ₅ /nC ₅
18,5	53,9	16,9	1,3	0,5	2,3	2,0

Legenda: $iC_4 = \text{izo-}C_4$
 $iC_5 = \text{izo-}C_5$

T a b u l k a 5 - Zloženie produktov disproportionácie toluénu a transalkylácie toluénu a transalkylácie zmesi toluénu a pseudokuménu

Surovina	Produkty /molárne %/						
	ľahké uhlo- vodíky	nasýte- né uhlo- vodíky	benzén	toluén	C_8 aroma- tické	C_9 aroma- tické	C_{10} aroma- tické
toluén	2,7	0,4	22,0	47,7	22,3	3,7	0,3
toluén- -pseudokumén							
15:1	2,3	0,4	19,6	46,9	25,0	5,4	0,4
toluén- -pseudokumén							
5:1	2,0	0,2	14,3	42,3	31,5	8,9	0,8

legenda: pomer toluénu a pseudokuménu = mol : mol

P r í k l a d 10

20 váhových dielov formy G prírodného zeolitu pripraveného podľa príkladu 7 sa zmiešalo s 80 váhovými dielmi amorfného aluminosilikátu a táto zmes sa impregnovala vodným roztokom kyseliny chlorovodíkovej tak, aby výsledný katalyzátor po kalcinácii a redukcii obsahoval 0,3 % platiny na zmes 20 % formy G a 80 % aluminosilikátu. Katalyzátor sa ďalej tabletoval, drvil a redukoval tak, ako v príklade 8.

P r í k l a d 11

Vlastnosti difunkčného katalyzátora pripraveného podľa príkladu 10 boli overené pri izomerizácii C_8 arómatov pri teplote 410°C , tlaku 1,2 MPa, priestorovej rýchlosti 1 h^{-1} a mólovom pomere H_2 uhľovodíka = 10:1. Do suroviny sa pridalo 0,1 % hmotnostných halogén uhľovodíka, ktorý za uvedených podmienok reakcie sa rozkladal za vzniku chlórovodíka. Zloženie suroviny a produktov je uvedené v tabuľke 6. S katalyzátorom pripraveným podľa príkladu 4 bola premeraná izomerizácia zmesi $C_5 + C_6$ n-alkánov pri teplote 390°C , tlaku 2,0 MPa, priestorovej rýchlosti 1 h^{-1} a mólovom pomere H_2 : uhľovodíka = 10:1. Zloženie suroviny a produktov reakcie je uvedené v tabuľke 7.

T a b u l k a 6 - Zloženie produktov izomerizácie C_6 arómatov

	Zloženie /hmotnostné %/								
	ľahké uhlo- vodíky	nasýtené uhľovo- díky	ben- zén	to- luén	p-xy- lén	m-xy- lén	e-xy- lén	etyl- ben- zén	C_9 a vyššie
surovina	-	0,6	-	0,5	9,0	52,9	22,8	13,6	0,6
produkty	2,2	4,9	1,6	4,7	16,9	37,8	17,8	6,7	7,3

T a b u l k a 7 - Zloženie produktov izomerizácie zmesi C_4 a C_5 alkánov

	Zloženie /hmotnostné %/						
	C_1 až C_3	C_4	C_5	C_8	iC_4/nC_4	iC_5/nC_5	iC_6/nC_6
surovina	-	-	49,7	50,3	-	0,005	0,004
produkty	37,3	12,0	35,7	14,5	1,53	0,78	1,02

P r í k l a d 12

100 váhových dielov prírodného zeolitu-mordenitu sa zmiešalo s 1 000 váhovými dielmi 2 N NH_4Cl a aktivovalo sa pri 90 °C 3 hodiny. Po usadení a premytí a prefiltrovaní zeolitu sa celý postup aktivácie s 2 N NH_4Cl opakoval ešte 3x. Po poslednom premytí sa zeolit prefiltroval, vysušil pri 120 °C. Na takto upravený zeolit sa pôsobilo 3 hod. prúdom 100%nej vodnej pary pri teplote 600 °C. Po ochladení sa 100 váh. dielov takto upraveného zeolitu zmiešalo s 1 000 váhových dielov 1 N NH_4Cl a aktivovalo pri 80 °C 3 hodiny. Po usadení, premytí a prefiltrovaní sa celý postup aktivácie s 1 N NH_4Cl opakoval ešte 3x. Po poslednom premytí sa zeolit ďalej aktivizoval pri 80 °C 3 hodiny roztokom 0,5 N $Cu/NO_3/2$ a po premytí 10%-ným roztokom $Ni/NO_3/2$. Po premytí a prefiltrovaní sa zeolit vysušil pri 120 °C a kalcinoval pri 450 °C. Obsahoval 0,42 % Cu a 0,86 % Ni hmot.

P r í k l a d 13

40 váhových dielov práškoveho zeolitu, pripraveného spôsobom podľa príkladu 12, sa zmiešalo s 50 váhovými dielmi aluminu, obsahujúcej 15 % hmotnostných WO_3 a 3,5 % hmotnostných NiO a s 10 váhovými dielmi halloyzitu, ktorý bol predtým aktivovaný s 2 K HCl. Zmes sa tabletovala, výsledný katalyzátor sa drvil, redukoval tak, ako v príklade 2.

P r í k l a d 14

Katalytická aktivita katalyzátora v príklade 13 sa testovala v reakcii disproportionácie toluénu pri teplote 440 °C, tlaku 3,0 MPa a priestorovej rýchlosti 2 h^{-1} . Zloženie produktov je v tabuľke.

T a b u l k a 8 - Zloženie produktov disproportionácie toluénu /hmot. %/ na katalyzátore podľa príkl. 14 a molárnom pomere H_2 :toluénu = 10:1

nearomáty	benzén	toluén	C_8 aromáty	C_9 aromáty	C_{10} aromáty
4,1	15,4	67,1	11,9	1,4	0,1

P r í k l a d 15

100 váhových dielov prírodného mordenitu sa zmiešalo s 1 000 váhovými dielmi 1 N NH_4NO_3 a aktivovalo sa pri 90 °C 3 hodiny za stáleho miešania. Po usadení a prefiltrovaní a premytí destilovanou vodou sa celý postup aktivácie s 1 N NH_4NO_3 opakoval ešte 5x. Po poslednom premytí sa zeolit vysušil a kalcinoval sa 3 hodiny v prúde plynu, obsahujúceho 70,5 % N_2 , 8,9 % CO_2 , 2,7 % CH_4 , 4,5 % O_2 , 0,9 % CO a 12,5 % H_2O /objemné %/ pri 650 °C. Po ochladení sa 100 váhových dielov takto upraveného zeolitu zmiešalo s 1 000 váhovými dielmi 2 N HCl a aktivovalo sa 4 hod pri 80 °C za stáleho miešania. Po usadení, prefiltrovaní a premytí sa aktivácia s 2 N HCl opakovala ešte 3x. Po poslednom premytí sa zeolit aktivoval s 1 000 váh. dielmi 10% roztoku $Ce/NO_3/3$ 3 hodiny pri 90 °C. Po usadení, prefiltrovaní a premytí sa zeolit vysušil pri 120 °C. Kalcinoval pri 450 °C 3 hod. Obsahoval 0,78 % Ce.

P r í k l a d 16

60 váhových dielov zeolitu pripravených spôsobom podľa príkladu 15 sa zmiešalo s 30 váhovými dielmi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a s 10 váhovými dielmi kaolínu, ktorý bol upravený 2 hodiny roztokom 0,5 HCl pri 60 °C. Zmes sa impregnovala vodným roztokom $\text{Co/NO}_3/2$ tak, aby výsledný katalyzátor po vysušení a kalcinácii obsahoval 5 % hmotnostných CoO. Katalyzátor sa tabletoval, drvil a redukoval ako v príklade 2.

P r í k l a d 17

Katalytická aktivita katalyzátoru pripravená spôsobom podľa príkladu 16 sa testovala v reakcii izomerizácie xylénom. Ako surovina sa použil filtrát po vymrazení p-xylénu. Podmienky reakcie sú 450 °C, 2,5 MPa a priestorová rýchlosť 1 h^{-1} . Uloženie suroviny a produktov je v tabuľke 9 a je vyjadrená v hmotnostných %.

T a b u ľ k a 9 - Reakcia izomerizácie xylénu

	nearo- máty	ben- zén	to- luén	etyl- benzén	p- xylén	m- xylén	o- xylén	C ₉ aromáty
surovina	0,10	0,05	0,16	13,55	7,05	55,09	23,77	0,41
produkty	3,13	0,75	2,19	9,43	9,43	43,96	19,53	3,15

P r í k l a d 18

100 váhových dielov prírodného mordenitu sa zmiešalo s 1 000 váhovými dielmi 2 N $\text{NH}_4/2\text{Cl}_3$ a aktivovalo sa 3 hodiny pri 90 °C za stáleho miešania. Po prefiltrovaní a premytí sa aktivácia s 2N $\text{NH}_4/2\text{CO}_3$ opakovala ešte 4x. Po poslednom premytí sa zeolit vysušil pri 120 °C, preniesol do autoklávu a aktivoval pri 500 °C a tlaku 10 MPa 4 hodiny. Po vychladnutí sa 100 váhových dielov zeolitu aktivovalo s 1 000 váhovými dielmi 2 N HNO_3 3 hodiny pri 80 °C za stáleho miešania. Po usadení, premytí a prefiltrovaní sa aktivácia 2N HNO_3 opakovala ešte 3x. Po poslednom premytí sa zeolit aktivoval 1 000 váhovými dielmi 0,5 N AgNO_3 a potom váh. dielmi 2N $\text{Cr/NO}_3/3$. Po poslednom premytí sa zeolit vysušil a vykalcinoval pri 450 °C 3 hodiny. Obsahoval 0,60 % Ag a 1,06 % Cr.

P r í k l a d 19

50 váhových dielov upraveného zeolitu spôsobom podľa príkladu 18 sa zmiešalo se 40 % $\gamma\text{-aluminy}$ a s 10 % bentonitu, ktorý bol aktivovaný s 0,5 N HCl 3 hodiny. Zmes sa impregnovala s vodným roztokom $\text{Cr/NO}_3/3$ tak, aby výsledný katalyzátor po vysušení a kalcinácii obsahoval 5 % Cr_2O_3 . Katalyzátor sa kalcinoval, tabletoval, drvil a redukoval ako v príklade 2.

P r í k l a d 20

Katalytická aktivita katalyzátora z príkladu 19 sa testovala v reakcii disproportionácie toluénu pri 450 °C, 2,0 MPa a priestorovej rýchlosti 1 h^{-1} . Pomer H_2 :toluénu = 10:1 mol/mol. Výsledky sú uvedené v tabuľke 10.

T a b u ľ k a 10 - Zloženie produktov disproportionácie toluénu /hmot. %/

nearomáty	benzén	toluén	C ₈ aromáty	C ₉ aromáty	C ₁₀ aromáty
3,9	18,6	57,2	16,9	3,0	0,4

P r í k l a d 21

100 váhových dielov prírodného mordenitu sa zmiešalo s 1 000 váh. dielmi 2 N NH_4Cl a aktivovalo sa 4 hodiny pri 80 °C za stáleho miešania. Po usadení, premytí a prefiltrovaní sa aktivácia s 2N NH_4Cl opakovala ešte 3x. Po poslednom premytí sa zeolit vysušil pri 120 °C a aktivoval sa počas 3 hodín v hlbokom lôžku pri teplote 780 °C. Po vychladnutí sa 100 váhových dielov zeolitu aktivovalo s 1 000 váhovými dielmi 2N HCl pri 80 °C 4 hodiny. Po usadení a premytí a prefiltrovaní sa aktivácia s 2 N HCl opakovala ešte 3x. Po poslednom premytí sa zeolit iónov vymieňal s 1 000 váh. dielmi 10 % roztoku jednej z nasledujúcich solí: CuSO_4 , ZnCl_2 , SnCl_2 , $\text{Cr/NO}_3/3$, MnCl , $\text{Ni/NO}_3/3$, $\text{Ce/NO}_3/3$, CoCl_2 , MgCl_2 , CaCl_2 počas 3 hodín pri 80 °C za stáleho miešania. Pri iónovej výmene sa zeolit premyl destilovanou vodou a po vysušení sa kalcinoval pri 400 °C 3 hodiny, potom sa tabletoval a drvil v častice 0,3 až 0,6 mm.

P r í k l a d 22

Katalytická aktivita zeolitov z príkladu 21 sa testovala vákuovo-katalytickou impulznou metódou reakcie disproportionácie toluénu pri 440 °C a tlaku 0,1 MPa. Navážka katalyzátora bola 60 mg, nástrek 1 u 1 toluénu. Výsledky sú v tabuľke 11.

T a b u l k a 11 - Konverzia toluénu /hmot. %/ pri 440 °C

	Koncentrácia kovu /% hmot./	Konverzia toluénu
Cu - mordenit	0,48 Cu	20,2 %
Ca - mordenit	0,65 Ca	23,5 %
Zn - mordenit	0,42 Zn	24,3 %
Mg - mordenit	0,54 Mg	25,2 %
Sn - mordenit	0,39 Sn	17,3 %
Cr - mordenit	0,68 Cr	19,3 %
Mn - mordenit	0,57 Mn	14,2 %
Ni - mordenit	0,75 Ni	39,2 %
Co - mordenit	0,72 Co	28,4 %
Ce - mordenit	0,67 Ce	36,2 %

Takto pripravené kyslé a difunkčné katalyzátory sú vhodné na izomerizáciu, disproportionáciu a transalkyláciu alkylaromátov, hydroizomerizáciu, hydrokrakovanie a krakovanie úzkych aj širokých ropných frakcií, na alkyláciu arómátov etylénom, propylénom, metanolom, na dime-
rizáciu, oligomerizáciu, disproportionáciu a dehydrocyklodimerizáciu olefinov, a aj ako no-
siče pre hydrogenačno-dehydrogenačné katalyzátory.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob prípravy kyslých alebo difunkčných katalyzátorov na konverziu uhľovodíkov pri reakciách izomerizačných, hydroizomerizačných, pri disproportionácii a transalkylácii alkylaromátov, pri hydrokrakovaní ropných frakcií alebo pri iných premenách uhľovodíkov vyznačený tým, že pôvodný alebo kalcinovaný prírodný aluminosilikát obsahujúci 1 až 100 % kryštalickej zeolitovej fázy - mordenitu alebo klinopotilitu alebo ich zmesi sa jednorázovo alebo viacnásobne upravuje vodným roztokom minerálnej kyseliny, ako je roztok kyseliny soľnej, kyseliny sírovej, kyseliny dusičnej, kyseliny bórnej, kyseliny fosforečnej, kyseliny fluorovodíkovej alebo vodným roztokom zásady, ako je roztok hydroxidu sodného, hydroxidu draselného, hydroxidu amónneho alebo roztokom soli, ako je roztok dusičnanu amónneho, chloridu amónneho, uhličitanu amónneho, kyslého uhličitanu amónneho, fosforečnanu amónneho, primárneho, sekundárneho alebo terciálneho, síranu amónneho, fluoridu amónneho, hydrofluoridu amónneho, vo vode rozpust-

ných solí, kovov Ib, II, IV, VI, VIII skupiny a skupiny vzácnych zemin alebo roztokom organického činidla, ako je kyselina etylendiaminotetraoctová alebo jej dvojsodná soľ o koncentrácii 0,01 až 10 M, s výhodou 0,1 až 5 M pri teplote 5 až 150 °C, s výhodou pri 90 až 105 °C počas 0,1 až 100 hodín pri tlaku 0,1 až 1,0 MPa, s výhodou 0,1 MPa, ďalej sa takto upravený prírodný alumosilikát vysušuje, kalcinuje v atmosfére plynov alebo pár ako je vodná para, plynny amoniak, kyslíčnik uhličitý, kyslík, dusík, chlór vodík, dynamickým spôsobom, alebo v atmosfére vlastných plynných rozkladových produktov, a to pri teplote 350 až 1 000 °C, s výhodou pri 500 až 800 °C, tlaku 0,01 až 10 MPa, s výhodou 0,1 až 1 MPa, počas 0,1 až 100 hodín, s výhodou 1 až 6 hodín a postup úpravy vhodným roztokom minerálnej kyseliny, zásady alebo soli a kalcinácie sa opakuje 1 až 10krát a ďalej sa produkt s výhodou mieša s matricou neupravenou alebo upravenou vodnými roztokmi minerálnych kyselín, zásad alebo soli a použije sa alebo sa ďalej upravuje roztokmi kovov VI a VIII skupiny alebo ich kombináciou tak, aby koncentrácia kovu v katalyzátore bola 1 až 99 % hmotnostných, s výhodou 30 až 70 % hmotnostných.

2. Spôsob prípravy podľa bodu 1 vyznačený tým, že ako matrica sa použije alfa, fi alebo gama-alumina, prírodný alebo syntetický amorfný alumosilikát, kyslíčnik kremičitý, prírodná hlinka, ako je bentonit, kaolínit, halloysit.

3. Spôsob prípravy podľa bodu 1 vyznačený tým, že ďalej sa produkt impregnuje roztokom aspoň jednej zlúčeniny kovu Ib, II, IV, V, VI, VII, VIII skupiny kovov vzácnych zemin vo forme roztoku soli, komplexnej zlúčeniny, kyseliny tak, aby výsledný obsah kovu v katalyzátore po kalcinácii pri teplote 600 °C a redukcii v prúde vodíka, alebo vodík obsahujúceho plynu pri teplote do 300 °C bol 0,005 až 30 % hmotnostných, a to pre:

kovy I. skupiny: Cu, Ag 0,1 až 15 % hmotnostných

kovy II. skupiny: Mg, Zn 0,1 až 15 % hmotnostných

kovy IV. skupiny: Sn, Pb 0,1 až 15 % hmotnostných

kovy V. skupiny: Si, Sb 0,1 až 15 % hmotnostných

kovy VI. skupiny: Cr, Mo 0,1 až 30 % hmotnostných

kovy VII. skupiny: Mn 0,1 až 15 % hmotnostných

kovy VIII. skupiny: Fe, Co, Ni 0,1 až 30 % hmotnostných, Pt, Pd, Mn, Ru, Os, Ir 0,005 až 15 % hmotnostných.

Pre kovy vzácnych zemin - lantanidy: 0,1 až 30 % hmotnostných.

4. Spôsob prípravy podľa bodu 1 alebo podľa bodu 3 vyznačený tým, že sa produkt upravuje halogénom, halogénovodíkom alebo halogénobsahujúcou zlúčeninou s výhodou chlór vodíkom alebo fluorovodíkom pri teplote 0 až 600 °C, tlaku 0,01 až 100 MPa a spôsobom statickým alebo dynamickým v niektorej fáze jeho úpravy tak, aby obsah halogénu, s výhodou chlóru alebo fluóru, vo výslednom katalyzátore bol 0,01 až 15 % hmotnostných.