



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

210 582

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 20 12 79

(21) PV 3814-80

(51) Int. Cl.³ B 01 J 21/12

// B 01 J 37/30

(40) Zverejnené 29 05 81

(45) Vydané 01 1 82

(75)

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

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

Vynález sa týka nového typu zmesných viaczložkových katalyzátorov účinných pre katalytickú konverziu uhľovodíkov alebo zmesí uhľovodíkov a spôsobu ich výroby.

Katalytická konverzia uhľovodíkov uvažovaná v tomto vynáleze sa týka katalytického krakovania, alkylácie, transalkylácie, dezalkylácie, disproportionácie, 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, disproportionácie 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 amorfne alebo kryštalické. Tieto hlinitokremičitany sa vo veľkom merítke používajú napr.

210 582

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

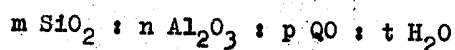
Prírodné a hlavne syntetické zeolity patria medzi najaktívnejšie katalyzátory pre uvedené typy procesov. Syntetické zeolity sú vo väčšine prípadov aktívnejšie než prírodné. Medzi najaktívnejšie patrí H-forma syntetického mordenitu.

Vynález sa týka katalyzátorov nového typu, ktoré sú aktívnejšie a selektívnejšie než katalyzátory na báze H-mordenitu, resp. katalyzátorov, ktorých aktivita je na úrovni aktivity H-mordenitu, avšak na ich prípravu boli použité komponenty, ktorých aktivita je mnohonásobne nižšia než aktivita H-mordenitu.

Popisované katalyzátory podľa vynálezu možno z hľadiska ich fázového zloženia nazvať viaczložkovými katalyzátormi. Na ich prípravu môžu byť použité rôzne typy hliníto-kremičitanov ako sú prírodný a syntetický halloyzit, prírodný a syntetický montmorillonit, kaolinit, prírodný fauazit, prírodný mordenit, prírodný klinoptilolit a/alebo ich vzájomné zmesi, ich prírodné zmesi a/alebo ich prírodné zmesné štruktúry. Ďalej to môžu byť zeolity typu X, zeolity typu Y, alumina, silikagél a syntetický vrstevnatý hliníto-kremičitan, ktorý označíme SAX.

Prírodné a syntetické hliníto-kremičitany použité pri príprave katalyzátorov podľa vynálezu je výhodné upraviť ionovými výmenou,

Zmesné viaczložkové katalyzátory podľa vynálezu vhodné pre katalytickú konverziu uhlíkovodíkov alebo zmesí uhlíkovodíkov sa pripravujú vzájomným zmiešaním jednotlivých zložiek obsiahnutých v komponentoch A sa rozumie vyššie uvedený syntetický vrstevnatý hliníto-kremičitan označený SAX, ktorý má empirický vzorec



kde

SiO_2 je kyslíčnik kremičitý

Al_2O_3 kyslíčnik hlinitý

QO kyslíčnik kovu vybraného zo skupiny zahrňujúcej 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 kationu vybraného zo skupiny zahrňujúcej kationy 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 vynálezu sa pod komponentom B rozumie materiál vybraný zo skupiny, ktorá obsahuje alumínu, silikagél a/alebo kryštalické hlinitokremičitany ako napríklad zeolity typu X, zeolity typu Y, hallozyt, prírodný a/alebo syntetický montmorillonit, kaolinit, prírodný mordenit, prírodný a/alebo syntetický klinoptilolit, ich zmesi prírodné alebo umelé a/alebo ich prírodné zmesné štruktúry.

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 kalcinuje pri teplote 150 °C až 680 °C v prítomnosti vzduchu alebo dusíka.

Zmesné viaczložkové katalyzátory podľa vynálezu obsahujú komponenty A a B, pričom obsah komponentu A v katalyzátorovej zmesi komponentov A a B je od 10 % do 95 % hmot.

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 obmedzený.

Príklad 1.

100 g prírodného hallozytu, u ktorého ionovýmienu roztokom dusičnanu amónneho sa odstránili katióny alkalických kovu, sa homogenizovalo v guľovom mlyne s 100 g materiálu SAX so štruktúrne viazaným niklom, počas 4 hod. K získanej homogénnej zmesi sa pridala demineralizovaná voda ku vzniku hustej pasty, ktorá sa ďalej homogenizovala 10 hod. a potom sa z nej extrudáciou pripravil katalyzátor, ktorý po sušení pri 120 °C počas 48 hod. a kalcinácii pri 500 °C sa označil ako katalyzátor K 11.

Príklad 2.

300 g prírodného mordenitu rozdrveného na zrnitosť pod 0,06 mm sa refluxovalo v roztoku 0,5 N kyseliny chlorovodíkovej po dobu 36 hod. a po odfiltrovaní a premytí destilovanou vodou sa ďalej refluxovalo v roztoku 0,5 N dusičnanu amónneho pri 95 °C počas 36 hod. Takouto ionovýmienu upravený prírodný mordenit sa po vysušení pri 110 °C zmiešal s materiálom SAX, v ktorom bol štruktúrne viazaný zinok a kobalt tak, aby zmes obsahovala 80 % hmot. materiálu SAX.

Získaná zmes sa homogenizovala počas 3 hod. suchou cestou a po pridaní demineralizovanej vody za vzniku hustého cesta sa ďalej homogenizovala počas 24 hod. Extrudáciou takto upravennej zmesi po sušení a kalcinácii pri 520 °C vznikol katalyzátor K 12.

Príklad 3.

100 g - aluminu sa homogenizovalo so 100 g materiálu SAX, v ktorom bol štruktúrne viazaný kobalt, počas 5 hod. a po pridaní demineralizovanej vody za vzniku hustej pas-

210 582

ty ďalších 16 hod. Extrudáciou a vysušením pri 120 °C počas 48 hod. spolu s naslednou kalcináciou v prítomnosti vzduchu pri 500 °C počas 6 hod. sa pripravil katalyzátor, označený ako K 13.

Príklad 4.

Zo silikagélu so zrnitosťou pod 40 μ m a materiálu SAX so štrukturálne zabudovaným niklom, sa postupom uvedeným v príklade 3 pripravil katalyzátor K 14, ktorý obsahoval 35 % hmot. silikagélu.

Príklad 5.

Z prírodnej zmesi mordenitu a klinoptilolitu a materiálu SAX so štrukturálne zabudovaným niklom sa postupom uvedeným v príklade 2 pripravil katalyzátor obsahujúci 50 % hmot. materiálu SAX, ktorý sa označil ako katalyzátor K 15.

Príklad 6.

Zo syntetického zeolitu typu Y v amóniovej iónovymennej forme a materiálu SAX so štrukturálne zabudovaným kobaltom a niklom, sa postupom uvedeným v príklade 3 pripravil katalyzátor K 16, ktorý obsahoval 30 % hmot. materiálu SAX.

Príklad 7.

Z halloyzitu ako v príklade 1, amóniovej formy zeolity typu Ya z materiálu SAX obsahujúceho v štruktúre zabudovanú meď, sa postupom podľa príkladu 3 pripravil katalyzátor K 17, ktorý obsahoval 15 % hmot. amóniovej formy zeolitu typu Y, 30 % hmot. halloyzitu a 55 % hmot. materiálu SAX.

Príklad 8.

Z prírodného mordenitu ako v príklade 2, materiálu SAX so štrukturálne zabudovaným niklom a berýliom a prírodného montmorillonitu upraveného ionovými roztokom octanu amónneho sa postupom ako v príklade 2 pripravil katalyzátor K 18, ktorý obsahoval 25 % hmot. prírodného mordenitu, 60 % hmot. prírodného montmorillonitu a 15 % hmot. materiálu SAX. Syntetický H-mordenit, dodaný firmou NORTON Chemical Process Products Div. sa podrobil ionovými roztokom dusičnanu amónneho za účelom zníženia obsahu katiónov sodíka nižšie 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 9.

Katalytická aktivita katalyzátorov podľa tohto vynálezu (katalyzátory K 11 - K 18), ako aj porovnávacieho katalyzátora K 10 sa sledovala za použitia prietochnej mikroaparatury bežného typu na modelovej reakcii konverzie toluénu, ktorý sa v reakčnej katalyzátorevej zóne reaktora dezalkyluje na benzén, disproportionuje na benzén a xylény a vzniknuté

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

V tabuľke 1 sú zhrnuté výsledky meraní katalytickej aktivity katalyzátorov podľa tohto vynálezu a tiež aj porovnávacieho katalyzátora K 10 pr premene toluénu pri teplote 500 °C. Katalytická aktivita katalyzátorov podľa vynálezu, ako ukazujú výsledky experimentov, je veľmi vysoká.

U pripravených katalyzátorov sa dosiahlo vyššej, resp. takmer rovnakej konverzie toluénu ako u H-mordenitu (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.

Tabuľka 1

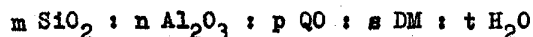
Katalyzátor	Konverzia toluénu % mol	Relat. stupeň konverzie toluénu ^x %	Selektivita
K 10	63,98	100	85,90
K 11	67,08	104,8	91,16
K 12	73,43	114,8	87,04
K 13	60,00	93,8	89,87
K 14	52,34	81,8	91,98
K 15	71,43	111,6	90,96
K 16	60,33	94,3	97,62
K 17	61,92	96,8	97,23
K 18	70,87	110,8	91,56

^x

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

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Zmesný viaczložkový katalyzátor pre katalytickú konverziu uhľovodíkov alebo zmesí uhľovodíkov ako je katalytické krakovanie, alkylácia, dezalkylácia, transalkylácia, izomerizácia, polymerizácia, disproportionácia a podobné typy konverzií na kyslých katalyzátoroch vyznačujúci sa tým, že je zložený z komponentov A a B, pričom komponent A je syntetický vrstevnatý hlinítokremičitan so sumárnym empirickým vzorcom



v ktorom znamená

SiO_2 kyslíčnik kremičitý

Al_2O_3 kyslíčnik hlinitý

QO kyslíčnik 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 katióny 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 hlinítokremičitany ako napríklad zeolity typu X, zeolity Y, halloyzit, prírodný a/alebo syntetický montmorillonit, kaolit, prírodný mordenit, klinoptilolit a/alebo ich vzájomné zmesi, pričom obsah komponentu A je od 10 % hmot. do 95 % hmot.

2. Zmesný viaczložkový katalyzátor pre katalytickú konverziu uhľovodíkov podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že kryštalické hlinítokremičitany obsiahnuté v predmetnom katalyzátore boli ionovýmenným postupom prevedené do H-formy alebo amóniovej formy tak, že stupeň ionovymeny dosiahol minimálne 30 % výhodne vyšie 80 %.
3. Spôsob výroby zmesného viaczložkového katalyzátora pre katalytickú konverziu uhľovodíkov podľa bodov 1 a 2 vyznačujúci sa tým, že spočíva v homogenizácii zmesi komponentov v suchom stave a/alebo homogenizácii zmesi komponentov spolu s demineralizovanou alebo destilovanou vodou, ďalej v tvarovaní homogenizovanej zmesi na častice žiadaneho tvaru a rozmerov a sušení týchto častíc 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.