



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

222 773

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 02 10 81

(21) PV 7196 - 81

(51) Int. Cl.³ B 01 J 20/16

(40) Zverejnené 30 11 82

(45) Vydané 01 02 84

(75)

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

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

Predmetom vynálezu je katalyzátor vhodný pre katalytickú konverziu uhľovodíkov a spôsob jeho výroby.

Katalyzátor podľa vynálezu je dyntetický hlinitokremičitan, ktorého kryštalická štruktúra je zmiešaného typu, v ktorej pomocou röntgenovej analýzy možno identifikovať fázu mordenitu a fázu vrstevnatého hlinitokremičitanu. Zmesnekryštalický katalyzátor vkryštalickej štruktúre obsahuje okrem hliníka a kremíka aj ďalšie kovy, ktoré zvyšujú jeho katalytickú aktivitu v reakciách prebiehajúcich mechanizmom karbéniových iónov. Spôsob výroby katalyzátora zahŕňa jeho hydrotermálnu syntézu, úpravu iónovými výmenou a tepelné spracovanie zo stanovených podmienok.

Uvedený katalyzátor možno použiť v konverziách uhľovodíkov alebo zmesí uhľovodíkov prebiehajúcich mechanizmom karbéniových iónov ako sú katalytické krakovanie, disproportionácia, izomerizácia, alkylácia, dealkylácia a pod.

222 773

Vynález sa týka nového typu zmesnekryštalických katalyzátorov účinných pre katalytické konverzie uhľovodíkov, alebo zmesí uhľovodíkov a spôsobu ich výroby.

Pod katalytickou konverziou rozumieme konverziu uhľovodíkov, alebo zmesí uhľovodíkov prebiehajúcu v prítomnosti katalyzátora. Konverzia uhľovodíkov uvažovaná vo vynáleze sa týka katalytického krakovania, alkylácie, dealkylácie, disproportionácie, izomerizácie a podobných typov konverzií uhľovodíkov prebiehajúcich mechanizmom karbéniových iónov v prítomnosti kyslých katalyzátorov.

V mnohých chemických procesoch sa používajú ako katalyzátory prírodné, alebo syntetické hlinítokremičitany, ktoré sú buď amorfné, alebo kryštalické. Kryštalické hlinítokremičitany sú vo väčšine prípadov aktívnejšie ako amorfné.

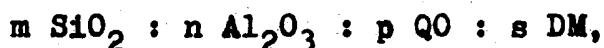
Syntetické hlinítokremičitany typu mordenitu, alebo Y-zeolitu patria medzi najaktívnejšie katalyzátory v procesoch ako sú katalytické krakovanie, alkylácie, dealkylácie, disproportionácie, izomerizácie a podobné typy katalytických konverzií prebiehajúcich mechanizmom karbóniových iónov.

Vynález sa týka nového typu zmesnekryštalických kyslých katalyzátorov, ktoré sú aktívnejšie ako katalyzátory typu mordenitu, alebo Y-zeolitu.

Zmesnekryštalický katalyzátor podľa vynálezu je syntetický hlinítokremičitan, ktorého kryštalická štruktúra obsahuje dve vzájomne dokonale zmiešané kryštalické fázy, fázu kryštalického mordenitu a fázu kryštalického vrstevnatého hlinítokremičitanu. Štruktúra vrstevnatého hlinítokremičitanu obsahuje okrem kremíka a hliníka aj niektoré kovy, prítomnosť ktorých podstatne zvyšuje katalytickú aktivitu zmesnekryštalického katalyzátora podľa vynálezu.

222 773

Katalyzátory zmesnekryštalického typu podľa vynálezu majú sumárny empirický vzorec



v ktorom znamená

SiO_2 oxid kremičitý,

Al_2O_3 oxid hlinitý,

QO oxid, alebo oxidy kovov vybraných zo skupiny zahrňujúcej meď, nikel, kobalt

D ekvivalent aniónov vybraných zo skupiny zahrňujúcej hydroxylový anión, fluoridový anión, chloridový anión, anión kyselíka,

M ekvivalent vymeniteľného kationu, alebo kationov vybraných zo skupiny zahrňujúcej kationy vodíka, amónia, alkalických kovov, kovov alkalických zemín, kovov skupiny lantanoidov,

pričom v molárnych pomeroch

m má hodnotu od 2,71 do 64,81

n má hodnotu od 0,12 do 2,76

p má hodnotu od 0,01 do 3,25

s má hodnotu od 0,23 do 1,82.

Katalyzátory podľa vynálezu sa pripravujú hydrotermálnou syntézou zmesi, ktorá obsahuje kryštalický mordenit v množstve od 0,74 % hmot. do 90,9 % hmot. a reakčného gélu, ktorého zloženie vyjadruje vzorec



v ktorom znamená

SiO_2 oxid kremičitý,

Al_2O_3 oxid hlinitý,

QO oxid, alebo oxidy kovov vybraných zo skupiny zahrňujúcej meď, nikel, kobalt,

D ekvivalent aniónov vybraných zo skupiny zahrňujúcej hydroxylový anión, fluoridový anión, chloridový anión, anión kyselíka,

M ekvivalent vymeniteľného kationu, alebo kationov vybraných zo skupiny zahrňujúcej kationy amónia, alkalických kovov, kovov alkalických zemín,

H_2O vodu

a v molárnych pomeroch

a má hodnotu od 1,83 do 6,35

b má hodnotu od 0,02 do 3,45

c má hodnotu od 0,03 do 5,38

d má hodnotu od 0,03 do 2,83

e má hodnotu od 35 do 420.

222 773

Hydrotermálna syntéza sa robí v tlakovej nádobe, autokláve, pri teplote od 160 °C do 350 °C pri autogénnom tlaku vodnej pary po dobu od 3 do 200 hodín. Účinné miešanie uvedenej vodnej suspenzie je veľmi výhodné a prispieva k skráteniu potrebného času pre vznik syntetického zmesnekryštalického hlinitokremičitanu. Po ukončení syntézy sa obsah autoklávu ochladí a vzniknutý kryštalický produkt sa oddelí od matečného roztoku filtráciou, sedimentáciou, alebo odstredením. Získaný syntetický zmesnekryštalický hlinitokremičitan je vhodné premyť destilovanou, alebo demineralizovanou vodou. Materiál, ktorý bol syntetizovaný za prítomnosti hydroxidov, alebo solí alkalických kovov, alebo alkalických zemín je výhodné podrobiť iónovýmiene roztokom hydroxidu amónneho, alebo roztokmi amónnych solí ako sú dusičnan, chlorid, alebo octan amónny. Použitím iných amónnych solí sa dosiahnu podobné výsledky. Získaný kryštalický materiál pred iónovýmienu roztokmi amónnych solí, alebo po nej je taktiež výhodné podrobiť iónovýmiene roztokmi solí kovov skupiny lantanoidov, ako sú dusičnan lantánu, céria, holmia, alebo roztokom dusičnanu zmesi kovov skupiny lantánu. Iónovýmienu upravený zmesnekryštalický hlinitokremičitan podľa vynálezu sa suší a kalcínuje pri teplote od 250 °C do 750 °C. Kalcinovaný produkt v H-forme, dekatiónizovanej, alebo katióndekationizovanej forme je katalyticky veľmi účinný v konverziách uhľovodíkov prebiehajúcich mechanizmom karbéniových iónov, ako sú katalytické krakovanie, alkylácia, disproporcionácia, izomerizácia a pod.

Nasledovné príklady dokumentujú spôsob prípravy, prednosti a praktické použitie katalyzátorov podľa vynálezu avšak bez toho, že by predmet vynálezu bol tým v akomkoľvek smere obmedzený.

Príklad 1

Do nádoby s obsahom 10 l sa dalo 640 g hydrosólu SiO_2 , 2000 ml demineralizovanej vody a 253 g chloridu hlinitého rozpusteného v minime vody. Za intenzívneho miešania sa pridával koncentrovaný roztok NH_4OH dovtedy, kým pH zmesi nedosiahlo hodnotu 10. Hliník a kremík prešli do formy gélu, ktorý sa filtroval a premýval demineralizovanou vodou.

222 773

Takto získaný gél sa zriedil 1840 ml demineralizovanej vody a za miešania sa pridalo 650 g octanu nikelnatého, 12 % roztok NaF a 30 g NaOH rozpusteného v minime vody. Pripravený reakčný gél sa miešal počas 3 hodín a potom sa do neho pridalo 240 g mordenitu v Na-forme, ktorého mólový pomer $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ bol 14. Takto pripravená reakčná zmes sa ďalej homogenizovala počas 72 hodín a potom sa preniesla do autoklávu, kde sa pri teplote 250°C a autogénnom tlaku vodnej pary podrobila hydrotermálnej syntéze v trvaní 80 hodín.

Produkt hydrotermálnej syntézy sa odfiltroval od matečného roztoku a premyl 7000 ml 5 % roztoku NH_4OH , a potom sa podrobil iónovýmene roztokom octanu amónneho. Iónovýmenu získaný produkt sa vysušil pri 120°C . Časť vysušeného produktu sa kalcinovala pri teplote 500°C počas 8 hodín. Takto získaný kalcinovaný materiál sa označil ako katalyzátor A.

Druhá časť vysušeného produktu sa podrobila röntgenovej difrakčnej analýze a röntgenovej mikroanalýze. Výsledky týchto analýz ukázali, že ide o kryštalický materiál so zmiešanou štruktúrou, ktorá obsahuje fázu mordenitu a fázu vrstevnatého hlinítokremičitanu.

Príklad 2

Do nádoby s obsahom 2 l sa dalo 120 g hydrosólu SiO_2 a roztok chloridu hlinitého obsahujúci 30,2 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Za intenzívneho miešania sa získaná zmes zrážala 14 % roztokom NH_4OH do pH 10. Vzniknutý gél sa odfiltroval a premýval destilovanou vodou dovtedy, kým vo filtráte nevymizla pozitívna reakcia na chloridové ióny.

Odfiltrovaný gél sa zmiešal s demineralizovanou vodou na objem 1300 ml a za miešania sa k nemu pridal roztok 2,1 g NH_4F , 11 ml koncentrovaného roztoku NH_4OH a 356 ml koncentrovaného roztoku octanu kobaltnatého. Vzniknutý reakčný gél sa zriedil demineralizovanou vodou a za intenzívneho miešania sa k nemu pridalo 87,6 g syntetického mordenitu v H-forme, ktorého mólový pomer $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ bol 20/1. Takto vzniknutá reakčná zmes sa homogenizovala počas 72 hodín, a potom sa podrobila hydrotermálnej syntéze v autokláve pri 280°C počas 52 hodín.

Produkt z hydrotermálnej syntézy sa odfiltroval od matečného roztoku a rozdispergoval sa v 3000 ml demineralizovanej vody, do ktorej sa za intenzívneho miešania pridalo 180 g kryštalického NH_4NO_3 . Zmes sa po 8 hodinách miešania odfiltrovala a filtračný koláč sa podrobil iónovému roztokom dusičnanu céria s koncentráciou $0,2 \text{ mól} \cdot \text{dm}^{-3}$. Po odfiltrovaní sa kryštalický materiál sušil pri teplote 110°C počas 16 hodín. Vysušený produkt sa rozdelil na dve časti. Prvá časť sa kalcinovala pri teplote 485°C počas 8 hodín. Kalcinovaný materiál sa označil ako katalyzátor B. Druhá časť vysušeného produktu sa podrobila a rtg. difrakčnej analýze, ktorá ukázala, že ide o kryštalický hlinitokremičitan so zmiešanou štruktúrou, ktorá obsahuje fázu mordenitu a fázu vrstevnatého hlinitokremičitanu.

Príklad 3

Z hydrosólu SiO_2 a roztoku chloridu hlinitého sa postupom ako v príklade 1 získal gél, do ktorého sa pridalo 130 g octanu nikelnatého rozpusteného v 1300 ml demineralizovanej vody, 8,3 g NaOH rozpusteného v 50 ml vody a 10 g NH_4F . Za intenzívneho miešania sa nakoniec pridalo 64,2 g octanu meďnatého a 82 g mordenitu s mólovým pomerom $33,2 \text{ SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Takto pripravená reakčná zmes sa homogenizovala po dobu 5 dní, a potom podrobila hydrotermálnej syntéze pri 310°C počas 38 hodín.

Produkt hydrotermálnej syntézy sa premyl destilovanou vodou a podrobil iónovému roztokom dusičnanu amónneho, odfiltroval a sušil pri 110°C . Časť vysušeného produktu sa kalcinovala na vzduchu pri 550°C počas 10 hodín. Kalcinovaný materiál sa označil ako katalyzátor C.

Príklad 4

Katalytická aktivita katalyzátorov podľa vynálezu sa sledovala za použitia prietočnej aparatury bežného typu na modelovej reakcii konverzie toluénu, ktorý sa v reakčnej zóne reaktora dealkyluje na benzén, disproporcionuje na benzén a xylény, ktoré ďalej izomerizujú. Tento modelový typ reakcie poskytuje údaje o dealkylačno-alkylačnej, disproporcionačnej a izomerizačnej aktivite skúmaných katalyzátorov a je zaužívaným typom reakcie na hodnotenie katalyzátorov vhodných pre konverzie prebiehajúce mechanizmom karbéniových iónov.

222 773

Reakčné produkty sa analyzovali metódou plynovej chromatografie. Konverzia toluénu bola počítaná podľa vzťahu:

$$\text{konverzia} = 100 - \% \text{ nepremeného toluénu } (\% \text{ mol.})$$

V tabuľke 1 sú zhrnuté výsledky meraní katalytickej aktivity katalyzátorov podľa vynálezu a tiež pre porovnanie katalytická aktivita krakovacieho katalyzátora na báze dekatiónizovaného zeolitu Y a H-mordenitu.

Tabuľka 1

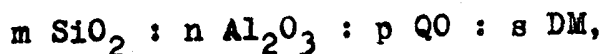
Katalyzátor	Konverzia (% mol.)
Katalyzátor A	76,88
Katalyzátor B	82,31
Katalyzátor C	75,73
Y-zeolit	45,34
H-mordenit	67,81

Ako ukazujú experimentálne výsledky uvedené v tabuľke 1, katalyzátory podľa vynálezu sú vysoko aktívne a 1,2 - 1,6 krát prevyšujú katalytickú aktivitu doteraz známych katalyzátorov.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

222 773

1. Zmesnekryštalický katalyzátor pre katalytickú konverziu uhľovodíkov prebiehajúcu mechanizmom karbéniových iónov ako je katalytické krakovanie, alkylácia, dealkylácia, izomerizácia, disproporcionácia vyznačený tým, že je to kryštalický syntetický hlinitokremičitan so zmiešanou štruktúrou, ktorého sumárny empirický vzorec je



v ktorom znamená

SiO_2 oxid kremičitý

Al_2O_3 oxid hlinitý,

QO oxid, alebo oxidy kovov vybraných zo skupiny zahrňujúcej meď, nikel, kobalt,

D ekvivalent aniónov vybraných zo skupiny zahrňujúcej hydroxylový anión, fluoridový anión, chloridový anión, anión kyslíka,

M ekvivalent vymeniteľného katiónu, alebo katiónov vybraných zo skupiny zahrňujúcej katióny vodíka, amónia, alkalických kovov, kovov alkalických zemín, kovov skupiny lantanoidov,

a v molových pomeroch

m má hodnotu od 2,71 do 64,81

n má hodnotu od 0,12 do 2,76

p má hodnotu od 0,01 do 3,25

s má hodnotu od 0,23 do 1,82,

pričom jeho zmiešaná štruktúra obsahuje fázu mordenitu a fázu vrstevnatého hlinitokremičitanu.

2. Spôsob výroby zmesnekryštalického katalyzátora pre katalytickú konverziu uhľovodíkov podľa bodu 1. vyznačený tým, že zmes obsahujúca kryštalický mordenit v množstve od 0,74 % hm do 90,9 % hm a reakčný gél, ktorého zloženie vyjadruje vzorec



222 773

v ktorom znamená

SiO_2 oxid kremičitý

Al_2O_3 oxid hlinitý,

Q0 oxid, alebo oxidy kovov vybraných zo skupiny zahrňujúcej meď, nikel, kobalt,

D ekvivalent aniónov vybraných zo skupiny zahrňujúcej hydroxylový anión, fluoridový anión, chloridový anión, anión kyslíka,

M ekvivalent vymeniteľného katiónu, alebo katiónov vybraných zo skupiny zahrňujúcej katióny amónia, alkalických kovov, kovov alkalických zemín,

H_2O vodu,

a v molových pomeroch

a má hodnotu od 1,83 do 6,35

b má hodnotu od 0,02 do 3,45

c má hodnotu od 0,03 do 5,38

d má hodnotu od 0,03 do 2,83

e má hodnotu od 35 do 420,

sa podrobí hydrotermálnej syntéze pri teplote od 160 °C do 350 °C pri zodpovedajúcom tlaku vodných pár po dobu od 3 do 200 hodín, načo sa takto pripravený materiál podrobí iónovýmene roztokom hydroxidu amónneho, alebo roztokmi amónnych solí a/alebo roztokmi obsahujúcich katióny kovov skupiny lantanoidov a následnému tepelnému spracovaniu zahriatím na teplotu v rozmedzí od 250 °C do 750 °C, s výhodou od 350 °C do 600 °C.