

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

104 765

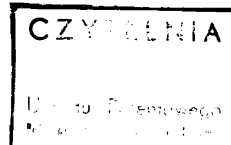
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 12.10.77 (P. 201461)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 14.08.78

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1979



Int. Cl.² B01J 29/04
C10G 11/18

Twórcy wynalazku: Marek Borowiak, Józef Berak, Jerzy Sznajder, Danuta Kruszkowa,
Janina Bogna Kahl, Barbara Czerwińska, Barbara Milczarek,
Wiktor Kaźmierowicz, Zbigniew Eljaszuk, Zbigniew Sztabert, Tomasz Stopiński,
Irena Petrykowska, Anna Bazarnik, Halina Bahr, Krystyna Pauer
Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej,
Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania zeolitowego, mikrosferoidalnego katalizatora krakingowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania zeolitowego katalizatora mikrosferoidalnego do procesu krakingu o wysokiej wytrzymałości mechanicznej. W procesie krakingu fluidalnego istotnym parametrem przesądzającym o przydatności przemysłowego katalizatora zeolitowego jest jego wytrzymałość mechaniczna.

Znane sposoby wytwarzania zeolitowego mikrosferoidalnego katalizatora krakingowego polegają na wytworzeniu matrycy bezpostaciowego glinokrzemianu i wprowadzeniu do niej zeolitu typu Y. Matrycę otrzymuje się znanym sposobem polegającym np. na wytworzeniu żelu krzemionkowego na drodze karbonizacji szkła wodnego, dojrzewaniu tego żelu, dodaniu roztworu węgla sodowego, ponownego dojrzewania mieszaniny a następnie dodaniu roztworu $Al_2(SO_4)_3$.

Zeolit typu $Ln NH_4 Y$ otrzymuje się z zeolitu NaY na drodze wymiany jonowej solami amonowymi i lantanowcowymi. Takie zmieszanie zeolitu z matrycą powoduje wytworzenie mechanicznej mieszaniny fazy bezpostaciowej i krystalicznej o niskiej wytrzymałości mechanicznej. Znane są również sposoby wprowadzania zeolitu do matryc z naturalnych glin. Taki sposób jest jednak niekorzystny ze względu na wprowadzanie szeregu szkodliwych dla aktywności katalizatora zanieczyszczeń.

Proponuje się również sposób otrzymywania zeolitowego katalizatora krakingowego polegający na syntezie zeolitu z małą wydajnością (5–70%) fazy krystalicznej i wykorzystywaniem nieprzereagowanej fazy amorficznej jako matrycy. Takie sposoby są jednak zdecydowanie nieekonomiczne ze względu na wysokie ceny surowców używanych do syntezy wysokokrzemionkowego zeolitu typu Y. Znane metody wprowadzania zeolitu w zawiesinach żeli glinowych otrzymywanych z hydrolizy alkoholów glinowych są również nieekonomiczne w dużej skali syntezy katalizatorów.

Wiadomym jest, że zeolit typu Y jest mało odporny mechanicznie. Wiadomym jest również że zeolit Y poddany działaniu roztworów wodnych silnie alkalicznych ulega destrukcji do fazy amorficznej tracąc własności katalityczne. Nieoczekiwanie okazało się jednak, że postępując sposobem według niniejszego wynalazku

polegającym na poddaniu zeolitu działaniu stężonych roztworów alkalicznych jak szkło wodne, glinian sodowy i/lub ług sodowy, a następnie wprowadzeniu tej mieszaniny do matrycy glinokrzemianowej w trakcie jej syntezy otrzymuje się zeolitowy, mikrosferoidalny katalizator krakingowy o bardzo dobrej aktywności i wytrzymałości mechanicznej.

Sposobem według wynalazku wymianę jonową zeolitu NaY na aktywny $\text{Ln NH}_4 \text{ Y}$, działając solami amonowymi i lantanowcowymi, przeprowadza się albo przed poddaniem zeolitu destrukcyjnemu działaniu i wprowadzeniu mieszaniny do matrycy glinokrzemianowej albo po utworzeniu katalizatora. Mieszaninę zeolitu ze środkami destrukcyjnymi wprowadza się do matrycy glinokrzemianowej w dowolnym etapie jej syntezy, jednak przed dodaniem roztworu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Przykład I. 25 części wagowych suchego zeolitu $\text{Ln NH}_4 \text{ Y}$ otrzymanego na drodze wymiany jonowej zeolitu NaY o stosunku molowym $\text{SiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3=5)$ miesza się z 75 częściami wagowymi roztworu szkła wodnego o stężeniu SiO_2 28% wag. i module 2,8. Mieszaninę starannie ujednородnia się do konsystencji pasty. Jednocześnie rozpoczyna się syntezę matrycy glinokrzemianowej. Pierwszym etapem syntezy jest otrzymywanie żelu krzemionkowego na drodze karbonizacji rozcieńczonego roztworu szkła wodnego o stężeniu SiO_2 4,6% wag. i module 2,8. Żel krzemionkowy otrzymuje się przez okres 30 min.

Po zebraniu 32 części wagowych żelu krzemionkowego wprowadza się 3 części przygotowanej uprzednio kompozycji zeolit+szkło wodne a następnie przy ciągłym mieszaniu dodaje się dalsze 32 części wagowe żelu krzemionkowego. Mieszaninę 64 części wagowych żelu krzemionkowego i 3 części wagowych kompozycji poddaje się 30 min. dojrzewaniu, po czym wprowadza się 15 części wagowe roztworu węgla sodowego o stężeniu 15%. Ponownie dodaje się masę reakcyjną dojrzewaniu przez okres 30 min, a następnie wprowadza 18 części wagowych roztworu siarczynu glinowego o stężeniu 7,3% wag. Al_2O_3 . Otrzymaną masę katalityczną poddaje się formowaniu i suszeniu rozpryskowemu a następnie na drodze wymiany jonowej usuwa jony sodowe.

Tak otrzymany katalizator zawiera w suchej masie (w % wag):

30% Al_2O_3 w przeliczeniu na sumę tlenków $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$,

0,02% Na_2O i 15% fazy krystalicznej typu Y.

Stopień konwersji w teście kumenowym, polegającym na badaniu stopnia przemiany kumenu na katalizatorze umieszczonym w mikroreaktorze w oparciu o chromatograficzną analizę produktów, wynosił 100% w temperaturze 500°C.

Wytrzymałość mechaniczna w teście porównawczym – 133% wytrzymałości preparatów uzyskiwanych przez wprowadzanie fazy zeolitowej w postaci proszku po zakończeniu syntezy matrycy.

Przykład II. Kompozycję przyrządza się jak w przykładzie I. Po zebraniu 4 części wagowych żelu krzemionkowego i zakończeniu pierwszego dojrzewania wprowadza się 3 części wagowe kompozycji i dalej postępuje jak w przykładzie I. Otrzymany katalizator ma identyczny skład chemiczny i aktywność. Wytrzymałość mechaniczna w teście porównawczym 136%.

Przykład III. Kompozycję przyrządza się jak w przykładzie I. Po zebraniu 64 części wagowych żelu krzemionkowego, zakończeniu pierwszego dojrzewania, dodaniu 15 części wagowych roztworu węgla sodowego o stężeniu 15% i zakończeniu drugiego dojrzewania dodaje się 3 części wagowe kompozycji i dalej postępuje jak w przykładzie I. Otrzymuje się katalizator o podobnych własnościach chemicznych i katalitycznych jak w przykładzie I i II i wytrzymałości w teście porównawczym 113%.

Przykład IV. Postępuje się identycznie jak w przykładzie I z tym, że do wytworzenia kompozycji używa się 50 części wagowych zeolitu NaY i 50 części wagowych stężonego szkła wodnego o składzie jak w przykładzie I. Otrzymany katalizator ma taki sam skład chemiczny, stopień konwersji w teście kumenowym 95% w temperaturze 500°C. Wytrzymałość mechaniczna w teście porównawczym 116%.

Przykład V. Postępuje się identycznie jak w przykładzie I z tym, że do wytworzenia kompozycji używa się 50 części wagowych zeolitu NaY i 50 części wagowych roztworu NaOH o stężeniu 15%. Otrzymany katalizator ma podobne własności chemiczne i katalityczne jak katalizator z przykładu IV. Wytrzymałość mechaniczna w teście porównawczym 121%.

Przykład VI. Postępuje się identycznie jak w przykładzie I z tym że do wytworzenia kompozycji używa się 70 cz.wag. glinianu sodowego o zawartości 26% wag. Al_2O_3 i 21% wag. Na_2O z 30 częściami wagowymi zeolitu $\text{Ln NH}_4 \text{ Y}$ z przykładu I. Otrzymany katalizator o podobnym składzie chemicznym i własnościach katalitycznych jak katalizator przykładu I wykazywał w porównawczym teście wytrzymałość 104%.

Przykład VII. Kompozycję sporządza się jak w przykładzie VI. Sposób syntezy jak w przykładzie II. Otrzymany katalizator o własnościach jak w przykładzie VI wykazywał w teście porównawczym wytrzymałość 133%.

Przykład VIII. Kompozycję przyrządzono jak w przykładach VI i VII. Sposób syntezy katalizatora jak w przykładzie VII. Otrzymany katalizator o własnościach jak w przykładzie I wykazywał w teście porównawczym wytrzymałość 135%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania zeolitowego mikrosferoidalnego katalizatora krakingowego z matrycy glinokrzemianowej i zeolitu typu Y, z n a m i e n n y t y m , że zeolit NaY poddaje się wymianie jonowej solami amonowymi i lantanowcowymi, na utworzony zeolit LaNH_4Y działa się stężonymi silnie alkalicznymi roztworami o działaniu destrukcyjnym, jak szkło wodne, glinian sodowy oraz wodorotlenek sodowy i tak otrzymaną mieszaninę wprowadza się do matrycy glinokrzemianowej w dowolnym etapie jej syntezy przed dodaniem roztworu siarczanu glinowego.

2. Sposób otrzymywania zeolitowego mikrosferoidalnego katalizatora krakingowego z matrycy glinokrzemianowej i zeolitu typu Y, z n a m i e n n y t y m , że na zeolit NaY działa się stężonymi silnie alkalicznymi roztworami o działaniu destrukcyjnym jak szkło wodne, glinian sodowy, oraz wodorotlenek sodowy, otrzymaną mieszaninę wprowadza się do matrycy glinokrzemianowej w dowolnym etapie jej syntezy przed dodaniem roztworu siarczanu glinowego i uzyskany katalizator poddaje wymianie jonowej solami amonowymi i lantanowcowymi.