



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

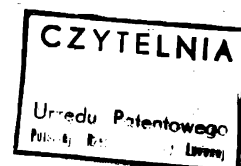
Int. Cl.³ B01J 29/04

Zgłoszono: 21.12.78 (P. 211996)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 05.11.79

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1982



Twórcy wynalazku: Janina Kahl, Marek Borowiak, Barbara Czerwińska,
Józef Berak, Danuta Kruszkowa, Irena Petrykowska,

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób regulacji struktury porowatej matrycy krakingowego, zeolitowego katalizatora

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania matrycy katalizatora krakingowego o zmiennej w zależności od wartości przyjętych parametrów syntezy, powierzchni i objętości porów.

Matrycę otrzymuje się na drodze karbonizacji szkła wodnego. Po żelowaniu hydrożelu krzemionkowego dodaje się węglanu sodowego, następnie dodaje się siarczan glinowy. Po odsączeniu i wysuszeniu uzyskuje się gotową matrycę, która pełni rolę rozcieńczalnika aktywnego składnika zeolitowego w katalizatorze krakingowym.

Adsorpcyjne i katalityczne własności katalizatorów określone są przez ich skład chemiczny, wielkość powierzchni właściwej i charakter porowatości. W zależności od przeznaczenia katalizatora nie zawsze ważna jest sumaryczna wielkość wewnętrznej powierzchni, a jedynie jej wielkość dostępna dla reagentów. Charakter porowatości w przypadku matrycy katalizatora krakingowego ma szczególnie duże znaczenie ze względu na dyfuzję reagentów wewnątrz porów do miejsc aktywnych, zeolitu.

O wielkości oporu przepływu decydują kształt i wymiary przestrzeni kanałów. Wybór optymalnej struktury katalizatora zależy od warunków prowadzenia procesu i rozpatrywany był w wielu pracach. Dla kontaktów o niskiej właściwej aktywności zaleca się stosowanie katalizatorów z dużą wewnętrzną powierzchnią. Dla kontaktów z wysoką aktywnością właściwą przy niskich i średnich ciśnieniach najbardziej optymalna jest dwudispersyjna struktura składająca się z wąskich i szerokich porów. W związku z tym racjonalne kierowanie procesami adsorpcji i katalizy wymaga opracowania metody otrzymywania katalizatora o założonej porowatej strukturze.

Proces formowania porowatej struktury glinokrzemianów jest bardzo złożony ze względu na dużą ilość parametrów wpływających na jego przebieg. Jednym ze znanych sposobów regulowania struktury porowatej glinokrzemianu jest zmiana pH środowiska reakcji, podwyższenie pH sprzyja tworzeniu się szerokoporowatej struktury. Znane są sposoby zmiany struktury porowatej matrycy przez zmianę warunków suszenia (temperatura, ciśnienie) ponieważ w trakcie odwadniania hydrożeli glinokrzemianowych następuje ich silne ściśnięcie i zmniejsza się kilkakrotnie objętość. Znane są także sposoby regulowania struktury porowatej w stadium dojrzewania i suszenia zmianą wewnątrzmicelarną cieczy, a także przez zmianę napięcia powierzchniowego wewnątrzmicelarną cieczy przez dodatki do hydrożeli środków powierzchniowo-czynnych. Formowanie struktury glinokrzemianu przebiega samorzutnie podczas procesu starzenia się żelu. Jest to proces

nieodwracalny i zmiana czasu dojrzewania jest jednym ze znanych sposobów regulowania struktury porowatej. Wszystkie te sposoby mają jednak wspólną wadę, a mianowicie są trudno powtarzalne i (lub) wymagają dla osiągnięcia pożądanego efektu drastycznych zmian w technologii. Wprowadzanie dodatkowych substancji podraża ponadto technologię.

Nieoczekiwanie okazało się, że zmianę własności strukturalnych matrycy tzn. powierzchnię właściwą i objętość porów można osiągnąć poprzez zmianę szybkości dozowania substratów do hydrożelu krzemionkowego. Węglan sodowy dozuje się z szybkością 1-150

$$\left(\frac{\text{g soli}}{\text{kg SiO}_2 \times \text{min}} \right)$$

korzystnie od 10-100

$$\left(\frac{\text{g soli}}{\text{kg SiO}_2 \times \text{min}} \right)$$

a następnie siarczan glinu dozuje się z szybkością 1-150

$$\left(\frac{\text{g Al}_2\text{O}_3}{\text{kg SiO}_2 \times \text{min}} \right)$$

korzystnie od 10-50

$$\left(\frac{\text{g Al}_2\text{O}_3}{\text{kg SiO}_2 \times \text{min}} \right)$$

zmieniając celowo te szybkości uzyskuje się dla danej konkretnej ich wartości w sposób powtarzalny określoną wartość powierzchni właściwej i objętości porów. Możliwości sterowania własnościami strukturalnymi matrycy glinokrzemianowej przy postępowaniu według wynalazku przedstawiono na rysunkach. Wykres 1 obrazuje zależność powierzchni właściwej S od szybkości dozowania węglanu sodowego X_w i siarczanu glinowego X_g , natomiast wykres 2 przedstawia zależność objętości porów V od szybkości dozowania węglanu sodowego X_w i siarczanu glinu X_g . Szczegółowy sposób postępowania według wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

Przykład I. 57 części wagowych wodnego roztworu szkła wodnego o stężeniu 4,7% wag SiO_2 , 17% wag Na_2O poddaje się karbonizacji w wyniku czego otrzymuje się zol o $\text{pH} = 9,7$, który żeluje w czasie 2,5 minuty. Po 40 minutowym dojrzewaniu dozuje się 15 części wagowych roztworu Na_2CO_3 z szybkością 30

$$\left(\frac{\text{g soli}}{\text{kg SiO}_2 \times \text{min}} \right)$$

Po kolejnym 40 minutowym dojrzewaniu dozuje się 28 części wagowych roztworu wodnego siarczanu glinu z szybkością 11

$$\left(\frac{\text{g Al}_2\text{O}_3}{\text{kg SiO}_2 \times \text{min}} \right)$$

Otrzymany preparat sączy się, suszy i myje, uzyskując glinokrzemian o następującym składzie chemicznym:

$$\text{SiO}_2 = 69\% \text{ wag}; \text{Al}_2\text{O}_3 = 31\% \text{ wag}; \text{Na}_2\text{O} = 0,03\% \text{ wag}.$$

Powierzchnia tego glinokrzemianu wynosiła $440 \text{ m}^2/\text{g}$, objętość porów $0,64 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Przykład II. 57 części wagowych wodnego roztworu szkła wodnego o stężeniu 4,7% wag SiO_2 , 1,7% wag Na_2O poddaje się karbonizacji w wyniku czego otrzymuje się zol o $\text{pH} = 9,7$, który żeluje w czasie 2,5 minuty. Po 40 minutowym dojrzewaniu dozuje się 15 części wagowych roztworu Na_2CO_3 z szybkością 60

$$\left(\frac{\text{g soli}}{\text{kg SiO}_2 \times \text{min}} \right)$$

Po kolejnym 40 minutowym dojrzewaniu dozuje się 28 części wagowych roztworu wodnego siarczanu glinu z szybkością 25

$$\left(\frac{\text{g Al}_2\text{O}_3}{\text{kg SiO}_2 \times \text{min}} \right)$$

Otrzymany preparat sączy się, suszy i myje, uzyskując glinokrzemian o następującym składzie chemicznym:

$$\text{SiO}_2 = 69\% \text{ wag}; \text{Al}_2\text{O}_3 = 31\% \text{ wag}; \text{Na}_2\text{O} = 0,03\% \text{ wag}.$$

Powierzchnia tego glinokrzemianu wynosiła $309 \text{ m}^2/\text{g}$, objętość porów $0,48 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób regulacji struktury porowatej matrycy krakingowego zeolitowego katalizatora, otrzymywanej poprzez karbonizację szkła wodnego, po zżelowaniu hydrozolu krzemionkowego dodawanie węglanu sodowego, a następnie dodawanie siarczanu glinowego, znamienny tym, że regulację struktury prowadzi się w trakcie syntezy przez zmianę szybkości dozowania węglanu sodowego w zakresie 1-150

$$\left(\frac{\text{g soli}}{\text{kg SiO}_2 \times \text{min}} \right)$$

korzystnie od 10-100

$$\left(\frac{\text{g soli}}{\text{kg SiO}_2 \times \text{min}} \right)$$

i siarczanu glinu w zakresie 1-150

$$\left(\frac{\text{g Al}_2\text{O}_3}{\text{kg SiO}_2 \times \text{min}} \right)$$

korzystnie od 10-50

$$\left(\frac{\text{g Al}_2\text{O}_3}{\text{kg SiO}_2 \times \text{min}} \right)$$

