

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

65476

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 15.VI.1968 (P 127 533)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.XI.1972

Kl. 12g,11/40

MKP B01j, 11/40

UKD

Współtwórcy wynalazku: Lech Kieźel, Zofia Maskos, Marian Rutkowski, Zdzisław Tomasik

Właściciel patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób wytwarzania katalizatorów z zeolitów syntetycznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatorów z zeolitów syntetycznych. Katalizatory te są stosowane w procesach krakingu katalitycznego lub, po osadzeniu na nich związków uwadarniających w procesie hydrokrakingu.

W znanych sposobach wytwarzania katalizatorów z zeolitów syntetycznych stosuje się jako materiał wiążący zeolit, dodatek tlenku glinowego lub glinokrzemianów naturalnych. Dodatek powyższych materiałów ma na celu zwiększenie wytrzymałości mechanicznej katalizatora (wytrzymałości na ściskanie, zginanie, ścieranie). Wytrzymałość katalizatora jest tym większa, im więcej stosuje się materiału wiążącego. Ilość materiału wiążącego używana w znanych sposobach waha się od 30 do 80% w przeliczeniu na wysuszony katalizator.

Według tego sposobu do wysuszonego zeolitu dodaje się rozdrobniony glinokrzemian naturalny lub tlenek glinowy i taką ilość wody destylowanej, aby po wymieszaniu otrzymać jednolitą masę. Następnie masę formuje się, suszy w temperaturze 50—150°C i kalcynuje w temperaturze 200—800°C. Dodatek materiału wiążącego powoduje rozcieńczenie aktywnego zeolitu i w konsekwencji pewien spadek aktywności katalizatora. Przy zastosowaniu jako materiału wiążącego glinokrzemianu naturalnego dodatkowo uwidacznia się znaczny spadek aktywności katalizatora. Jest to spowodowane wprowadzeniem do zeolitu jonów pierwiastków alkalicznych zawartych w sieci krystalicznej glinokrzemianów naturalnych. Obecność jonów pierwiastków alkalicznych powoduje zmniej-

2

szanie ilości centrów aktywnych, co jest równoznaczne ze spadkiem aktywności karkingowej katalizatora.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie wad znanych sposobów, a zadaniem technicznym jest opracowanie sposobu wytwarzania katalizatorów zeolitowych o możliwie najwyższych aktywnościach, posiadających jednocześnie wysoką odporność mechaniczną

Stwierdzono, że aby cel ten osiągnąć należy stosować jako materiał wiążący żel glinokrzemianowy.

Sposób wytwarzania według wynalazku polega na tym, że do zawiesiny zeolitu w wodzie dodaje się żel glinokrzemiankowy, który służył jako materiał wyjściowy do otrzymywania krystalicznego zeolitu, przy czym ilość glinokrzemianu wynosi 10—60% w przeliczeniu na wysuszone materiały. Żel glinokrzemianowy ewentualnie modyfikuje się przez dodatek krzemianu sodu lub glinianu sodowego. Mieszaninę żelu glinokrzemianowego i zeolitu homogenizuje się i odfiltrowuje. Oddzielony osad przemycza się do pH 11 i formuje w cylinderek o wielkości 2,5×3 mm. Następnie cylinderek suszy się w temperaturze 50—150°C i kalcynuje, w temperaturze 200—600°C.

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że wykorzystując żel glinokrzemianowy, który jest materiałem wyjściowym do otrzymywania krystalicznego zeolitu, omija się operacje związane z przygotowaniem tlenku glinowego lub glinokrzemianu naturalnego. Żel glinokrzemianowy zawarty w nośniku podczas obróbki silnie spaja zeolit, zwiększając jego wytrzymałość. Wskaźnik wytrzymałości mechanicznej katalizatora otrzymanego

przez formowanie z 30% dodatkiem żelu glinokrzemianowego jest wyższy o kilka procent niż katalizatora otrzymanego przez formowanie z 30% dodatkiem glinokrzemianu naturalnego. Aktywność krakingowa katalizatora otrzymanego przez formowanie z 30% dodatkiem żelu glinokrzemianowego jest w niektórych przypadkach nawet o 50% wyższa niż aktywność katalizatora otrzymanego przez formowanie z 30% dodatkiem tlenku glinowego. Jednorodność materiału zwłaszcza po obróbce termicznej umożliwia przeprowadzenie na uformowanym nośniku szeregu operacji, co jest wykluczone w przypadku obecności innych materiałów wiążących (np. glinokrzemianów naturalnych). Przeprowadzenie wymiany jonowej przez kontaktowanie zeolitu z roztworami soli odpowiednich kationów może odbywać się metodą ciągłą na uformowanym zeolicie, co eliminuje szereg czasochłonnych operacji.

Sposób według wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania.

Przykład I. Zeolit o jednolitej strukturze otrzymuje się znanym sposobem przez dodanie 375 części wagowych roztworu glinianu sodu zawierającego odpowiednio 9% Al_2O_3 i 31% Na_2O do 1900 części wagowych roztworu krzemianu sodu zawierającego odpowiednio 6% SiO_2 i 1,6% Na_2O . Otrzymany w ten sposób żel glinokrzemianowy ma następujący skład tlenkowy: 44,1% SiO_2 , 27,0% Al_2O_3 , 28,9% Na_2O w przeliczeniu na suchy żel glinokrzemianowy. Żel poddaje się krystalizacji w temperaturze 100°C w ciągu 50 godzin. Po krystalizacji osad zeolitu sączy się i przemywa do pH wynoszącego 11. Skład tlenkowy otrzymanego zeolitu jest następujący: 18,9% Na_2O , 50,1% SiO_2 , 31% Al_2O_3 w przeliczeniu na suchy materiał. Do przemytego zeolitu dodaje się żelu glinokrzemianowego przemytego do pH 11 w ilości 30% wagowych. Mieszaninę homogenizuje się i formuje w cylinderek o wielkości 2,5×3 mm. Zawartość wody w masie poddawanej do formowania wynosi 32% wagowych. Następnie cylinderek suszy się w temperaturze od 50 do 150°C i kalcynuje w temperaturze od 200 do 600°C.

Po kalcynacji przeprowadza się wymianę jonową. W tym celu 50 g cylinderek poddaje się kontaktowaniu w temperaturze pokojowej z roztworem chlorku amonowego o koncentracji 15% wagowych posiadającego pH 4,2. Kontaktowanie zeolitu z roztworem chlorku amonowego przeprowadza się metodą ciągłą aż do usunięcia sodu w ilości od 90 do 94% wagowych. Aktywność katalizatora wykonanego sposobem według wynalazku badano w reakcji krakingu p-cymenu w temperaturze 420°C przy ciśnieniu atmosferycznym i porównywano z aktywnością katalizatora formowanego z 30% dodatkiem tlenku glinowego. W przypadku katalizatora wytworzonego sposobem według wynalazku stopień konwersji wynosił 90,0%, a ilość koksu osadzonego na katalizatorze w przeliczeniu na podany surowiec 0,50% wagowych, w przypadku katalizatora formowanego z dodatkiem Al_2O_3 stopień konwersji wynosił 67,3%, a ilość koksu 0,08%.

Wytrzymałość mechaniczną katalizatora otrzymanego sposobem według wynalazku sprawdzono w młynie bębnowym jak w normie BN-64/6013-01 i oznaczono pozoostałość na sicie 1 mm. Wynik porównano z wartością otrzymaną dla katalizatora formowanego z 30% dodatkiem glinokrzemianu naturalnego. Wskaźnik wytrzymałości mechanicznej w przypadku katalizatora otrzymanego sposobem według wynalazku wynosił 94%, w przypadku drugiego 91%.

Przykład II. Sporządzony jak w przykładzie I, żel glinokrzemianowy po przemyciu do pH 11 poddaje się wymianie jonowej z roztworem chlorku amonowego o stężeniu 15% wagowych aż do usunięcia sodu w ilości od 90 do 95% wagowych. Po zakończeniu operacji kontaktowania osad przemywa się do zaniku jonów chlorkowych. Jednocześnie sporządza się zeolit sposobem opisanym w przykładzie I. Przemyty zeolit syntetyczny poddaje się kontaktowaniu w temperaturze pokojowej z roztworem chlorku amonowego o koncentracji 15% wagowych sodu. Zeolit po wymianie z chlorkiem amonowym kontaktuje się kilkakrotnie z roztworami soli pierwiastków ziem rzadkich. Po zakończeniu operacji kontaktowania osad przemywa się do zaniku anionów soli lantanowców.

Przygotowany w ten sposób zeolit homogenizuje się z żelem glinokrzemianowym w ilości 30% wagowych w przeliczeniu na wysuszone materiały. Po shomogenizowaniu mieszaninę formuje się na cylinderek o wielkości 2,5×3 mm, suszy w temperaturze od 50 do 150°C i kalcynuje w temperaturze od 200 do 600°C. Aktywność katalizatora wykonanego sposobem według wynalazku badano w reakcji krakingu p-cymenu w temperaturze 420°C przy ciśnieniu atmosferycznym i porównano z aktywnością katalizatora formowanego z 30% dodatkiem tlenku glinowego. W przypadku katalizatora wykonanego sposobem według wynalazku stopień konwersji wynosił 98%, a ilość koksu osadzonego na katalizatorze w przeliczeniu na podany surowiec 0,12% wagowych, w przypadku drugiego stopień konwersji wynosił 89%, a ilość koksu 0,1% wagowych. Wskaźnik wytrzymałości mechanicznej oznaczony jak w przykładzie I w przypadku katalizatora otrzymanego sposobem według wynalazku wynosi 93%, w przypadku katalizatora formowanego z 30% dodatkiem glinokrzemianu naturalnego 91%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania katalizatorów z zeolitów syntetycznych, polegający na tym, że zeolit miesza się z glinokrzemianem i wodą, a następnie suszy się w temperaturze 50—150°C i kalcynuje w temperaturze powyżej 200°C, **znamienny tym**, że stosuje się zeolit w postaci zawiesziny w wodzie a glinokrzemian w postaci żelu, z ewentualnym dodatkiem krzemianu lub glinianu sodu, przy czym ilość glinokrzemianu wynosi 10—60% wagowych w przeliczeniu na wysuszone materiały, a kalcynację przeprowadza się w temperaturze 200—600°C.