

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

78 336

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12g.11/00

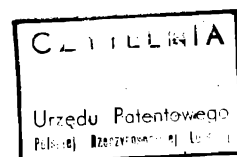
Zgłoszono: 08.09.1972 (P. 157 646)

Pierwszeństwo: _____

MKP B01j 11/00

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 19.05.1975



Twórcy wynalazku: Danuta Kruszkowa, Józef M. Berak, Józef Obłój, Rajmund Chojnacki,
Marian Popowicz, Witold Tęcza, Zygmunt Lisicki
Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania katalizatora do konwersji węglowodorów alkilo-aromatycznych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora zawierającego zeolit do konwersji węglowodorów alkilo-aromatycznych.

Przykładem reakcji konwersji węglowodorów alkilo-aromatycznych jest proces dysproporcjonowania toluenu do benzenu i ksylenów, stosowany często jako reakcja testowa w ocenie katalizatorów. Proces przebiega według mechanizmu jonu karboniowego, stąd katalizatory muszą zawierać centra kwasowe (protonowe) typu kwasów Brönsteda.

W znanych patentach wymienia się jako katalizatory w procesach konwersji węglowodorów alkilo-aromatycznych: syntetyczne lub naturalne zeolity, przeważnie typu mordenitu i fozajytu, o wysokim stosunku Si/Al, z wprowadzonymi kationami wielowartościowymi najczęściej grupy metali ziem rzadkich lub w formie wodorowej, niekiedy z dodatkiem fluorku glinu oraz miedzi lub srebra.

Znane są badania mechanizmu reakcji dysproporcjonowania toluenu nad katalizatorem typu $Al_2O_3-B_2O_3$ oraz konwencjonalnym katalizatorem glinokrzemianowym.

W innych badaniach stosowano syntetyczne zeolity typu Linde 13X, po przeprowadzeniu wymiany jonów Na na jony Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd i lantanowców.

Znane są sposoby wytwarzania katalizatorów zawierających zeolity zmieszane z glinokrzemianami, na przykład według patentu polskiego nr 65476, polegający na zmieszaniu wodnej zawiesiny zeolitu z glinokrzemianem w formie żelu. Katalizator ten charakteryzujący się wysoką aktywnością i podwyższoną wytrzymałością mechaniczną jest przeznaczony do procesów krakingowych.

W procesach konwersji węglowodorów alkilo-aromatycznych, w których nie występuje samoregeneracja katalizatora, zachodzi zjawisko bardzo szybkiego spadku aktywności katalizatorów, zwłaszcza zeolitowych jako bardziej aktywnych. W publikowanych pracach podkreśla się słabą stabilność aktywności katalitycznej określoną na 15 minut do 5 godzin biegu procesu, spowodowaną zablokowaniem centrów aktywnych przez węgiel powstały w wyniku ubocznie zachodzącego procesu krakingu. Ze względu na małą żywotność wymienione wyżej katalizatory nie znajdują zastosowania w skali przemysłowej do konwersji węglowodorów alkilo-aromatycznych.

Dobrą aktywność i żywotność w procesach konwersji węglowodorów alkilo-aromatycznych wykazuje katalizator otrzymany sposobem według wynalazku, który obok dwóch składników katalitycznie czynnych, to:

jest odpowiedniej formy zeolitu i tlenku nieorganicznego, zawiera aktywujące substancje powodujące powstawanie katalitycznie czynnych centrów kwasowych oraz czynnik stabilizujący.

Jako zeolit używa się wodorową i/lub podstawioną poliwalencyjnymi kationami (np. Ca lub lantanowce) formę zeolitu typu fozajytu (zeolit X lub Y) o stosunku Si/Al powyżej 1,5 w ilości 5–90% wagowych.

Tlenkiem nieorganicznym może być Al_2O_3 otrzymany z bemitowej odmiany wodorotlenku glinu, glinokrzemian bezpostaciowy, krzemionka i ziemia krzemionkowa itp. Aktywującą substancję stanowi tlenek boru i/lub fluorowodor wzięte w ilości 2–30% wagowych w stosunku do tlenku nieorganicznego. Jako czynnik stabilizujący wprowadza się tlenek lub sól jednego lub więcej metalu o zmiennej wartościowości jak Pd, W, V, Cr, Mo, Co, Ni i inne w ilości 0–15% wagowych.

Preparatyka katalizatora sposobem według wynalazku polega na przygotowaniu zeolitu typu X lub Y w formie wodorowej i/lub wapniowej, lantanowej lub ich mieszaniny przez konwencjonalną wymianę jonową, z roztworów soli amonowych, wapniowych, lantanowców lub ich mieszaniny.

Tlenek nieorganiczny zwłaszcza wodorotlenek lub tlenek glinu traktuje się roztworem kwasu borowego i/lub fluorowodorowego oddzielnie lub w mieszaninie, w temperaturze pokojowej lub podwyższonej przez 1–48 lub więcej godzin, odparowuje wodę i suszy. Następnie nośnik zadaje się roztworem czynnika stabilizującego, odparowuje i suszy.

Po rozdrobnieniu obydwu składników i ich dokładnym wymieszaniu formuje się tabletki bez dodatku substancji wiążących i kalcynuje w przepływie powietrza w temperaturze poniżej termicznej wytrzymałości zeolitu (najlepiej 480–600°C). Formowanie katalizatora można prowadzić po kalcynacji.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się aktywny i stabilny katalizator procesów konwersji węglowodorów alkilo-aromatycznych. W badaniach testowych nie obserwowano zmian aktywności i selektywności w ciągu ponad 150 godzin trwania testu.

Przykład I. 150 g zeolitu Y poddano dwukrotnie wymianie jonowej roztworem zawierającym podwójne azotany amonowo-lantanowcowe, odsączono, odmyto, wysuszone. 150 g wysuszonego wodorotlenku glinu (bemit) zadano roztworem zawierającym 26,4 g H_3BO_3 i 7,5 g 40% HF i odstawiono przy sporadycznym mieszaniu na 24 godziny, następnie odparowano i wysuszone. Aktywowany nośnik zadano roztworem zawierającym 12 g molibdenianu amonowego, odparowano, wysuszone, rozdrobniono. Po dokładnym wymieszaniu obu składników sporządzono pastylki o ϕ 5 mm i kalcynowano 5 godzin w temperaturze 500°C, w przepływie powietrza 120 l/h. Katalizator badany w procesie dysproporcjonowania toluenu pracował 174 godziny bez regeneracji dając w produktach reakcji 16% wagowych ksylenów i 15% wagowych benzenu w jednym przejściu.

Przykład II. 100 g zeolitu Y w formie LnNH_4 Y otrzymanego jak w przykładzie I wymieszano ze 100 g ziemi krzemionkowej uszlachetnionej, impregnowanej molibdenianem amonowym do zawartości 4% Mo, tabletkowano i kalcynowano w temperaturze 520°C w przepływie powietrza 120 l/h przez 5 godzin. Katalizator badany w procesie dysproporcjonowania toluenu pracował 150 godzin bez straty aktywności, dając w produktach reakcji 17% ksylenów i 16% benzenu w jednym przejściu.

Przykład III. 100 g zeolitu 13X poddano dwukrotnej wymianie jonowej roztworem LaCl_3 i NH_4Cl , domyto, wysuszone. 100 g wodorotlenku glinu typu bemitu zadano roztworem 17,8 g H_3BO_3 i 5 g 40% HF i odstawiono na 48 godzin a następnie odparowano, wysuszone i rozdrobniono. Po dokładnym zmieszaniu obu składników formowano tabletki i kalcynowano w przepływie powietrza w temperaturze 540°C w czasie 5 godzin. Katalizator badany w testowej reakcji dysproporcjonowania toluenu w czasie 6 godzin dał w produktach reakcji 10% ksylenów i 17% benzenu w jednym przejściu.

Przykład IV. 20 g zeolitu LnHY przygotowanego według przykładu I zmieszano z 80 g wodorotlenku glinu aktywowanego H_3BO_3 i HF impregnowanego roztworem NH_4VO_3 do zawartości 4% V, tabletkowano i kalcynowano 5 godzin w temperaturze 500°C w przepływie powietrza.

W reakcji dysproporcjonowania toluenu uzyskano w produktach reakcji po 6 godzinach 15% wagowych benzenu i 13% wagowych ksylenów.

Przykład V. Katalizator jak w przykładzie I lecz z zawartością 5% Mo w testowej reakcji dysproporcjonowania toluenu dał 17% wagowych benzenu i 17% wagowych ksylenów po 6 godzinach.

Przykład VI. 50 g zeolitu CaY otrzymanego przez dwukrotną wymianę jonową z roztworu chlorku wapnia zmieszano z 50 g wodorotlenku glinu aktywowanego jak w przykładzie I. Katalizator po uformowaniu i kalcynacji badany w testowej reakcji dysproporcjonowania toluenu wykazał w produktach reakcji po 6 godzinach zawartość 22% wagowych benzenu i 15% wagowych ksylenów.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania katalizatora do konwersji węglowodorów alkilo-aromatycznych o wysokiej aktywności i trwałości, przez zmieszanie 5–90% wagowych wodorowej i/lub podstawionej wielowartościowymi kationami

formy zeolitu X lub Y z 10–95% tlenku nieorganicznego typu tlenku glinu, krzemionki i glinokrzemianów a następnie formowanie i kalcynację, znamienny tym, że tlenek nieorganiczny przed zmieszaniem z zeolitem traktuje się kwasem fluorowodorowym i/lub kwasem borowym w ilości 2–30% wagowych oraz stabilizuje tlenkiem ewentualnie solą jednego bądź więcej metalu o zmiennej wartościowości jak: Pd, W, V, Cr, Mo, Co, Ni w ilości 0–15% wagowych.

