



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

207 173

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 10 01 80
(21) PV 222-80

(51) Int. Cl.³

B 01 J 21/12

// 0 01 J 37/30

(40) Zverejnené 15 09 80
(45) Vydané 01 11 83

(75)

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

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

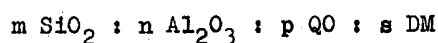
1

Vynález sa týka syntetického hlinitokremičitého katalyzátora pre katalytickú konverziu uhľovodíkov a spôsobu jeho výroby.

Pod katalytickou konverziou uhľovodíkov sa v tomto vynáleze rozumie katalytické krakovanie, alkylácie, dezalkylácie, disproportionácie, izomerizácie a podobné typy konverzií uhľovodíkov prebiehajúcich mechanizmom karbéniových iónov v prítomnosti kyslých katalyzátorov.

V mnohých chemických procesoch sa používajú ako katalyzátory prírodné alebo syntetické hlinitokremičitany, ktoré sú buď amorfne alebo kryštalické. Kryštalické hlinitokremičitany sú vo väčšine prípadov aktívnejšie ako amorfne. Syntetické kryštalické hlinitokremičitany patria medzi najaktívnejšie a najselektívnejšie katalyzátory v procesoch ako sú katalytické krakovanie, alkylácie, dezalkylácie, disproportionácie, izomerizácie a podobné typy katalytických konverzií.

Syntetický hlinitokremičitý katalyzátor podľa tohto vynálezu je vrstevnatý hlinitokremičitan, ktorého kryštalická štruktúra obsahuje okrem kremíka a hliníka aj niektoré kovy, prítomnosť ktorých podstatne zvyšuje katalytickú aktivitu katalyzátorov podľa tohto vynálezu, v konverziách uhľovodíkov prebiehajúcich mechanizmom karbéniových iónov. Katalyzátory nového typu popisované v tomto vynáleze majú sumárny empirický vzorec



v ktorom znamená

SiO_2 kysličník kremičitý

Al_2O_3 kysličník hlinitý

QO kysličník kovu vybratého zo skupiny zahrňujúcu meď, berýlium, zinok, nikel, kobalt a ich vzájomné zmesi

D ekvivalent aniónu vybratého zo skupiny pozostávajúcej z hydroxylového aniónu, fluoridového aniónu, aniónu kyslíka a ich vzájomných zmesí

M ekvivalent vymeniteľného kationu vybratého zo skupiny obsahujúcej kationy vodíka, amónia, alkalického kovu, kovu alkalických zemín a ich vzájomných zmesí,

pričom

m má hodnotu od 2,01 do 3,97

n má hodnotu od 0,02 do 2,96

p má hodnotu od 0,03 do 3,50

s má hodnotu od 0,03 do 1,00

Katalyzátory podľa tohto vynálezu sa pripravujú hydrotermálnou syntézou vodnej suspenzie, ktorá obsahuje kysličník kremičitý, kysličník hlinitý, kationy dvojmocných kovov /meď, berýlium, zinok, nikel, kobalt/, hydroxidy a fluoridy alkalického kovu, kovu alkalických zemín alebo amónia a ich vzájomné zmesi.

Hydrotermálna syntéza sa robí v tlakovej nádobe, autokláve, pri teplote od 160 °C do 350 °C pri autogénnom tlaku vodnej pary. Účinné miešanie tejto vodnej suspenzie je veľmi výhodné a prispieva k skráteniu potrebného času pre vznik syntetického kryštalického hlinitokremičitanu. Po ukončení syntézy sa obsah autoklávu ochladí a vzniknutý kryštalický produkt sa oddelí od matečného roztoku filtráciou, sedimentáciou alebo odstredením. Oddelený syntetický hlinitokremičitan je vhodné premyť destilovanou alebo demineralizovanou vodou a/alebo roztokom hydroxidu amónneho. Materiál, ktorý bol syntetizovaný za prítomnosti hydroxidov a fluoridov alkalických kovov alebo kovov alkalických zemín je výhodné podrobiť ionovymene roztokmi amónnych solí ako sú dusičnan amónny alebo chlorid amónny. Použitím iných amónnych solí sa dosiahnu podobné výsledky.

Takto získaný kryštalický hlinitokremičitan sa suší a kalcínuje pri teplote od 250 °C do 750 °C. Kalcináciou sa amóniový ión rozloží a vznikne produkt vo vodíkovej forme, ktorý je katalyticky veľmi účinný v konverziách uhlovodíkov, prebiehajúcich mechanizmom karbéniových iónov, ako sú katalytické krakovanie, alkylácie, disproportionácie, izomerizácie a pod.

Následné príklady ilustrujú spôsob prípravy a katalytickú aktivitu katalyzátorov pripravených podľa tohto vynálezu bez toho, že by rozsah tohto vynálezu bol v akomkoľvek smere obmedzený.

Príklad 1

Do nádoby s obsahom 2 litre sa dalo 135 g hydrosólu kysličníka kremičitého, 500 ml demineralizovanej vody a 30,2 g hexahydrátu chloridu hlinitého, rozpusteného v 500 ml demineralizovanej vody. Za intenzívneho miešania sa pridával 14 % roztok hydroxidu amónneho dovtedy, kým pH zmesi nedosiahlo hodnotu 10. Hliník a kremík prešli do formy gélu, ktorý sa odfiltroval a premýval demineralizovanou vodou dovtedy, kým vo filtráte nevymizla reakcia na chloridové ióny.

Premýty gél sa zriedil 1000 ml demineralizovanej vody a za miešania sa pridávalo 77,8 g tetrahydrátu octanu nikelnatého, rozpustených v 500 ml vody. Po homogenizácii vzniknutej zmesi sa pridal roztok 2,04 g fluoridu amónneho a 10 ml 20 % roztoku hydroxidu amónneho. Takto pripravený reakčný gél sa preniesol do autoklávu, kde sa pri teplote 250 °C a autogénom tlaku vodnej pary podrobil hydrotermálnej syntéze v trvaní 72 hod.

Produkt hydrotermálnej syntézy sa odfiltroval od matečného roztoku a premyl 2500 ml 10 % roztoku hydroxidu amónneho. Po vysušení pri 120 °C sa produkt kalcinoval pri 500 °C počas 5 hod. Získaný katalyzátor sa označil ako SAN.

Časť materiálu pred kalcináciou sa podrobila rtg. difrakčnej analýze, ktorá ukázala, že ide o kryštalický vrstevnatý hlinitokremičitan s hodnotou bazálnej línie $d_{001} = 1,3$ nm, pri 60 % relat. vlhkosti.

Príklad 2

Do nádoby s obsahom 2 l sa dal roztok 12 g hexahydrátu chloridu hlinitého, roztok 28 g tetrahydrátu síranu berylnatého a 88 g hydrosólu kysličníka kremičitého. Vzniknutá zmes sa doplnila destilovanou vodou na objem 1000 ml a počas intenzívneho miešania sa pridával koncentrovaný roztok hydroxidu amónneho dovtedy, kým pH zmesi nedosiahlo hodnotu 10. Vzniknutý gél sa odfiltroval a premýval destilovanou vodou dovtedy, kým vo filtráte nevymizla reakcia na chloridové a síranové ióny.

Odfiltrovaný gél sa zriedil destilovanou vodou na objem 1000 ml a za miešania sa k nemu postupne pridali koncentrované roztoky tetrahydrátu octanu nikelnatého /58,4 g/, 2,1 g fluoridu amónneho, 1,45 g hydroxidu sodného a 10 ml hydroxidu amónneho /20 %/. Vzniknutá reakčná zmes, do ktorej sa pridalo 800 ml destilovanej vody, sa preniesla do autoklávu, kde sa podrobila hydrotermálnej syntéze pri 285 °C počas 44 hod.

Produkt hydrotermálnej syntézy sa odfiltroval od matečného roztoku, načo sa rozdispergoval v 3000 ml 20 % roztoku hydroxidu amónneho, kde sa podrobil iónovému výmene počas 12 hod. pri teplote 25 °C. Po odfiltrovaní a vysušení pri 120 °C sa produkt kalcinoval pri 700 °C. Tento produkt sa označil ako SABN,

Časť materiálu pred kalcináciou sa podrobila rtg. difrakčnej analýze, ktorá ukázala, že ide o vrstevnatý kryštalický hlinitokremičitan s hodnotou bazálnej línie $d_{001} = 1,26$ nm pri 60 % relatívnej vlhkosti.

Príklad 3

192 g hydrosólu kysličníka kremičitého sa zmiešalo s roztokom 41,7 g chloridu hlinitého hexahydrátu a objem zmesi sa destilovanou vodou doplnil na 500 ml. Za intenzívneho miešania sa pridával koncentrovaný hydroxid amónny do pH 10. Vzniknutý gél sa homogenizoval počas 3 hodín, potom sa odfiltraval a premyl destilovanou vodou. Ku gélu sa potom pridalo 3,7 g fluoridu amónneho, roztok 105 g octanu meďnatého monohydrátu a 15 ml roztoku hydroxidu amónneho. Výsledná zmes sa doplnila vodou na objem 2300 ml a podrobila hydrotermálnej syntéze pri teplote 295 °C počas 36 hodín. Produkt hydrotermálnej syntézy sa rozdispergoval v 4500 ml 10 % roztoku hydroxidu amónneho, odfiltraval a vysušil pri teplote 110 °C. Vysušený materiál sa kalcinoval pri teplote 510 °C počas 2 hodín a vzniknutý katalyzátor sa označil SAM.

Príklad 4

Ku 220 g hydrosólu kysličníka kremičitého sa pridalo 500 ml roztoku, v ktorom sa rozpustilo 23 g hexahydrátu chloridu hlinitého a zmes sa zrážala 10 % roztokom hydroxidu amónneho do pH 10. Vzniknutý gél sa filtroval, premyl destilovanou vodou a potom sa k nemu prilialo 500 ml roztoku, v ktorom sa rozpustilo 40,5 g fluoridu sodného. Do tejto zmesi sa za intenzívneho miešania postupne pridávalo 900 ml roztoku, ktorý obsahoval 120 g dusičnanu zinočnatého. Nakoniec sa pridalo 25 ml koncentrovaného roztoku hydroxidu amónneho a vzniknutá zmes sa kvantitatívne preniesla do autoklávu, kde sa podrobila syntéze pri teplote 310 °C počas 36 hod. Produkt hydrotermálnej syntézy sa upravil iónovýménou s 0,5 N roztokom dusičnanu amónneho pri teplote 80 °C. Takto upravený kryštalický materiál sa sušil pri teplote 105 °C, načo sa kalcinoval v prítomnosti vzduchu pri teplote 520 °C počas 3 hodín. Získaný katalyzátor sa označil SAZ.

Príklad 5

Do nádoby s obsahom 4 l sa dalo 200 g hydrosólu kysličníka kremičitého a pridali sa roztok 45,2 g chloridu hlinitého hexahydrátu tak, aby celkový objem zmesi bol 900 ml. Zmes sa za miešania zohriala na 60 °C, načo sa k nej pomaly prilieval 20 % roztok hydroxidu amónneho, až pH zmesi dosiahlo hodnotu 10. Vzniknutý gél sa odfiltraval a premýval demineralizovanou vodou do vymiznutia pozitívnej reakcie na chloridové ióny. Odfiltrovaný gél sa rozdispergoval v demineralizovanej vode a za miešania sa pridalo 120 g tetrahydrátu octanu kobaltnatého, rozpusteného v minime vody, potom roztok 4,9 g fluoridu amónneho a nakoniec sa pridalo 28 ml 26 % roztoku hydroxidu amónneho. Vzniknutá zmes sa preniesla do autoklávu, kde sa podrobila syntéze pri 310 °C počas 15 hodín. Získaný produkt sa premyl 3500 ml 10 % roztoku hydroxidu amónneho, načo sa vysušil pri 110 °C a 2 hod. kalcinoval pri teplote 280 °C. Produkt sa označil SAK. Jeho rtg. difrakčná analýza ukázala, že ide o vrstevnatý kryštalický materiál s hodnotou bazálnej línie $d_{001} = 1,07\text{nm}$.

Príklad 6

Katalytická aktivita katalyzátorov podľa tohto vynálezu sa sledovala za použitia prietočnej aparatury bežného typu na modelovej reakcii konverzie toluénu, ktorý sa v reakčnej zóne reaktora dezalkyluje na benzén, disproporcionuje na benzén a xylény, ktoré sa

ďalej izomerizujú. Tento modelový typ reakcie poskytuje údaje o dezalkylačno-alkylačnej, disproporcionačnej a izomerizačnej aktivite skúmaných katalyzátorov.

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

$$\text{konverzia} = 100 - \% \text{ nepremeneného toluénu } / \% \text{mol/}$$

V tabuľke 1 sú zhrnuté výsledky meraní katalytickej aktivity katalyzátorov podľa tohto vynálezu a tiež pre porovnanie katalytická aktivita krakovacieho katalyzátora na báze dekatonizovaného zeolitu typu Y.

Tabuľka 1

Konverzia toluénu pri 500 °C

Katalyzátor	konverzia % mol	selektivita konverzie
SAN	49,90	94,22
SABN	43,15	95,16
SAK	42,92	97,08
SAM	44,38	83,51
SAZ	47,54	93,56
Y-zeolit	45,34	94,85

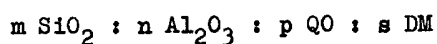
Selektivita konverzie bola počítaná podľa vzťahu

$$\text{selektivita} = 100 \frac{\% \text{ mol benzénu} + \% \text{ mol xylénov}}{\% \text{ mol konverzie}}$$

Ako ukazujú experimentálne výsledky zhrnuté v tabuľke 1, katalyzátory podľa tohto vynálezu majú vysokú katalytickú aktivitu a súčasne veľmi dobrú selektivitu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Syntetický hlinitokremičitý katalyzátor pre katalytickú konverziu uhľovodíkov ako je katalytické krakovanie, alkylácia, dezalkylácia, izomerizácia, disproporcionácia a podobné typy konverzií uhľovodíkov prebiehajúcich mechanizmom karbéniových iónov vyznačujúci sa tým, že je tvorený syntetickým vrstevnatým hlinitokremičitanom so sumárnym vzorcom v molárnych pomeroch



v ktorom znamená

SiO_2 kysličník kremičitý

Al_2O_3 kysličník hlinitý

207 173

- QO kysličník kovu, vybratého zo skupiny zahrňujúcu meď, berýlium, zinok, nikel, kobalt a ich vzájomné zmesi,
- D ekvivalent aniónu vybratého zo skupiny pozostávajúcej z hydroxylového aniónu, fluoridového aniónu, aniónu kyslíka a ich vzájomných zmesí,
- M ekvivalent vymeniteľného katiónu vybratého zo skupiny obsahujúcej katióny vodíka amónia, alkalického kovu, kovu alkalických zemín a ich vzájomných zmesí,

pričom

m má hodnotu od 2,01 do 3,97

n má hodnotu od 0,02 do 2,96

p má hodnotu od 0,03 do 3,50

s má hodnotu od 0,03 do 1,00

2. Spôsob výroby syntetického hlinitokremičitanového katalyzátora pre katalytickú konverziu uhľovodíkov podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že zmes východiskových látok, s výhodou vo vodných roztokoch, obsahujúcich kysličník hlinitý, kysličník kremičitý, katióny dvojmocných kovov, vybraných zo skupiny zahrňujúcu meď, berýlium, zinok, kobalt, nikel a ich vzájomné zmesi, spolu s aniónmi vybratými zo skupiny pozostávajúcej z hydroxylového aniónu, fluoridového aniónu, aniónu kyslíka a ich vzájomných zmesí, sa podrobujú hydrotermálnej syntéze pri teplotách od 160 °C do 350 °C pri zodpovedajúcom tlaku vodných pár.
3. Spôsob výroby syntetického hlinitokremičitanového katalyzátora pre katalytickú konverziu uhľovodíkov podľa bodov 1 a 2 vyznačujúci sa tým, že zosyntetizovaný katalyzátor sa podrobí iónovej výmene roztokmi amónnych solí alebo hydroxidu amónneho.
4. Syntetický hlinitokremičitanový katalyzátor pre katalytickú konverziu uhľovodíkov podľa bodu 1, 2 a 3 vyznačujúci sa tým, že sa podrobí tepelnému spracovaniu zahriatím na teploty v rozmedzí od 280 °C do 750 °C, s výhodou od 450 °C do 650 °C.