



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 17.04.78 (P. 206169)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.12.79

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1983

Int. Cl.² B01J 29/28
C01B 33/28

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Białej Góry

Twórcy wynalazku: Danuta Kruszkowa, Józef Berak, Marek Borowiak,
Irena Petrykowska, Barbara Czerwińska, Janina
Kahl, Wiktor Kaźmierowicz, Barbara Milczarek,
Zbigniew Eljaszuk

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Pol-
ska)

Sposób otrzymywania katalizatorów zeolitowych, zwłaszcza do krakingu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania katalizatorów zeolitowych zwłaszcza do krakingu frakcji ropy naftowej, przez równoczesne usuwanie sodu i wprowadzenie pierwiastków ziem

rzadkich do uformowanego, surowego katalizatora, składającego się z nieodmywanej matrycy i zeolitu w formie NaY.

Zeolitowe katalizatory krakingowe składają się z matrycy tlenkowej, będącej najczęściej glinokrzemianem bezpostaciowym oraz wbudowanego w nią zeolitu w ilości 5—20% wagowych. Zawartość sodu w aktywnych katalizatorach krakingowych na ogół nie przekracza 0,3% wagowych. Na₂O, co zapewnia odpowiednie własności katalityczne i trwałość hydrotermiczną. Ponadto w skład katalizatorów wchodzi 2—8% wagowych pierwiastków ziem

rzadkich, w przeliczeniu na ich tlenki.

Zwykle do matrycy glinokrzemianowej wprowadza się zeolit pozbawiony sodu drogą wymiany jonowej roztworami soli ziem rzadkich i/lub amonu, a gotowy katalizator poddaje się dodatkowemu wymywaniu sodu z matrycy albo dodatkowej wymianie jonowej roztworami ziem rzadkich lub amonu. W opisie patentowym polskim nr 57045 podano sposób usuwania sodu z glinokrzemianu i wprowadzania wymaganej ilości lantanowców polegający na tym, że najpierw usuwa się z glinokrzemianu jony metali alkalicznych drogą wymiany jonowej roztworami soli amonowych, a następnie pozbawiony sodu glinokrzemian kontaktuje

2

z roztworami soli lantanowców do uzyskania zawartości 1—65% pierwiastków ziem rzadkich. Podobnie według patentu RFN nr 2124224 zeolit poddaje się dwukrotnej wymianie roztworem soli ziem rzadkich, kalcynuje w temperaturze 538°C i ponownie dwukrotnie obrabia roztworem soli amonowych, zaś po wprowadzeniu zeolitu do matrycy katalizator obrabia się dodatkowo roztworem soli ziem rzadkich do uzyskania zawartości lantanowców powyżej 3% w przeliczeniu na ich tlenki. Do wymiany jonowej zeolitu stosuje się tu łącznie 15-krotną w stosunku do zeolitu objętość 10%-owego roztworu chlorków ziem rzadkich.

Według opisu patentowego PRL nr 104765 sposób wprowadzania zeolitu do matrycy glinokrzemianowej polega na działaniu destrukcyjnym silnie alkalicznymi roztworami na zeolit, przy czym stosuje się alternatywnie zeolit uprzednio wymieniony w formie lantanowcowo-amonowej albo nie wymieniany zeolit w formie sodowej.

Celem wynalazku było opracowanie skutecznego i technicznie uzasadnionego sposobu usuwania sodu z równoczesnym wprowadzaniem jonów lantanowców do katalizatora zeolitowego, zawierającego pierwotnie zeolit w formie NaY, gwarantującego uzyskanie w gotowym katalizatorze zawartości poniżej 0,3% wagowych Na₂O i 2—8% wagowych tlenków ziem rzadkich w postaci jonowej. Wiadomo, że w reakcjach odwracalnych, do których należą reakcje wymiany jonowej, korzystne przesu-

nięcie stanu równowagi można uzyskać stosując nadmiar reagentów, w tym przypadku nadmiar jonów wymiennalnych.

Okazało się nieoczekiwanie, że postępując sposobem według wynalazku uzyskuje się skuteczną wymianę jonów sodowych w katalizatorze zeolitowym zawierającym zeolit w formie NaY i nieodmywaną matrycę glinokrzemianową, na jony lantanowców i amonu przy niedomiarze równoważnikowym jonów wymiennalnych w stosunku do wyjściowej zawartości jonów sodowych, wynoszącym w pierwszej wymianie w przybliżeniu 0,3:1. W sposobie według wynalazku stosuje się niskie stężenia roztworów soli lantanowcowo-amonowych to jest około 1% w przeliczeniu na tlenki lantanowców, pH roztworów <4,5 oraz ograniczone objętości tych roztworów, wynoszące łącznie poniżej 5 objętości roztworów w stosunku do masy wyjściowej katalizatora.

Wymiana	Próba A			Próba B			Próba C		
	Na ⁺ %	La ₂ O ₃ %	NH ₄ ⁺ %	Na ⁺ %	La ₂ O ₃ %	NH ₄ ⁺ %	Na ⁺ %	La ₂ O ₃ %	NH ₄ ⁺ %
0	4,0	—	—	4,2	—	—	—	—	—
I	1,14	3,1	0,28	1,38	3,1	0,45	1,40	2,9	0,31
II	0,37	4,4	0,46	0,41	4,4	0,47	0,45	4,3	0,46
III	0,20	3,6	1,1	0,20	3,6	0,9	0,20	3,7	0,9

Sposób według wynalazku otrzymywania katalizatorów zeolitowych a zwłaszcza do krakingu, składających się z zeolitu w formie NaY i nieodmywanej matrycy glinokrzemianowej polega na tym, że surowy, uformowany katalizator poddaje się wstępnemu myciu wodą do usunięcia co najmniej 50% sodu zawartego pierwotnie w katalizatorze, a następnie trzykrotnej, specyficznej wymianie jonowej, rozcieńczonymi roztworami soli lantanowców i amonu, przy czym pH roztworów lantanowcowo-amonowych wynosi poniżej 4,5 a stosunek równoważnikowy jonów wymiennalnych do jonów sodowych w pierwszej wymianie wynosi około 0,3:1.

Specyficzna wymiana jonowa katalizatora surowego sposobem według wynalazku zapewnia prawidłowe usunięcie sodu do zawartości poniżej 0,3% Na₂O bez uprzedniej obróbki zeolitu oraz równoczesne wprowadzenie ziem rzadkich do żądanej zawartości w przedziale 2—8% La₂O₃, co gwarantuje odpowiednią aktywność katalityczną i stabilność hydrotermiczną zeolitowych kontaktów krakingowych. Metoda według wynalazku stanowi proste rozwiązanie techniczne. W porównaniu do znanych metod otrzymywania katalizatorów krakingowych wykazuje szereg zalet technicznych jak: zmniejszenie ilości operacji technologicznych przez eliminację uciążliwego węzła obróbki jonowymiennej zeolitu, ograniczenie ilości surowców, wody i ścieków, zmniejszenie gabarytów aparatury, obniżenie czasu- i pracochłonności procesu.

Szczegółowy opis sposobu postępowania oraz uzyskane wyniki podano w przykładach.

Przykład I. 600 g surowego katalizatora krakingowego, mikrosferoidalnego, składającego się

z około 15% zeolitu NaY i 85% matrycy glinokrzemianowej, nieodmywanej, zawierającego 10,2% sodu zadano 2 l wody zdemineralizowanej o temperaturze 50°C, mieszano 30 min., odsączono i przemyto na filtrze 300 ml H₂O. (Mycie wstępne). Roztwór składający się z 40 g soli amonowo-lantanowcowych, zawierających 25% lantanowców w przeliczeniu na La₂O₃ i 1 l H₂O, zakwaszono po kropli HCl do pH=3, podgrzano do temperatury 86°C, dodatno katalizator po myciu wstępnym i przy ciągłym mieszaniu prowadzono wymianę w temperaturze 86°C w czasie 1 godz. Katalizator odsączono, przemyto 2 l gorącej H₂O i suszono w temperaturze 180°C przez 5 godz. Drugą wymianę wykonano w identyczny sposób. Wymianę trzecią prowadzono w tych samych warunkach, stosując roztwór 20 g (NH₄)₂SO₄ w 1 l H₂O.

Wyniki analityczne uzyskane z prób powtarzalnych przedstawia poniższa tabela:

Przykład II. Próbkę 600 g surowego katalizatora zeolitowego, przygotowanego według innej preparatyki niż w przykładzie I, zawierającego 10,4% Na, poddano po myciu wstępnym trzykrotnej wymianie roztworami soli amonowo-lantanowcowych, w warunkach jak w przykładzie I.

Uzyskano następujące wyniki analityczne:

Wymiana	Zawartość, % wag		
	Na ⁺	La ₂ O ₃	NH ₄ ⁺
0	4,5	—	—
I	1,7	3,1	0,56
II	0,6	5,7	0,67
III	0,2	6,9	0,55

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania katalizatorów zeolitowych zwłaszcza do krakingu, przez wprowadzenie zeolitu w formie NaY do matrycy glinokrzemianowej nieodmywanej, **znamienny tym**, że surowy, uformowany katalizator odmywa się wodą wstępnie do usunięcia co najmniej 50% zawartości sodu a następnie poddaje trzykrotnej wymianie, w tym co najmniej jednorazowo roztworami soli amonowo-lantanowcowych o stężeniu około 1% w przeliczeniu na tlenki lantanowców i pH<4,5 i solami amonowymi.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosunek równoważnikowy jonów wymiennalnych do wyjściowej zawartości jonów sodowych w pierwszej wymianie wynosi w przybliżeniu 0,3:1.