



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

223 476

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlásené 02 10 81

(21) PV 7197-81

(51) Int. Cl.³ B 01 J 20/16

(40) Zverejnené 30 11 82

(45) Vydané 01 05 84

(75)

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

(54) Difunkčný zmesnekryštalický katalyzátor pre hydrokonverziu uhľovodíkov a spôsob jeho výroby

Predmetom vynálezu je katalyzátor vhodný pre katalytickú hydrokonverziu uhľovodíkov a spôsob jeho výroby. Katalyzátor podľa vynálezu obsahuje syntetický hlinítokremičitan, ktorého kryštalická štruktúra je zmiešaného typu a kov vybraný zo skupiny kovov 7. a 8. skupiny periodickej sústavy. Spôsob výroby katalyzátora zahrňuje hydrotermálnu syntézu zmesnekryštalického hlinítokremičitanu, jeho úpravu iónovými výmenou, zavedenie kovovej zložky, tepelné spracovanie a aktiváciu vodíkom za stanovených podmienok. Katalyzátor podľa vynálezu možno použiť v hydrokonverziách uhľovodíkov alebo zmesí uhľovodíkov ako sú hydrogenačné krakovanie, disproporcionácia, hydroizomerizácia, dealkylácia, hydrodearomatizácia, transalkylácia a pod.

223 476

Vynález sa týka nového typu difunkčných zmesnekryštalických katalyzátorov účinných pre katalytické hydrokonverzie uhľovodíkov, alebo zmesí uhľovodíkov a spôsobu ich výroby.

Pod hydrokonverziou rozumieme konverziu uhľovodíkov, alebo zmesí uhľovodíkov prebiehajúcu v prítomnosti vodíka, alebo vodík obsahujúceho plynu. Hydrokonverzia uhľovodíkov uvažovaná vo vynáleze sa týka hydrokrakovania, disproporcionácie, hydrodearomatizácie, hydroizomerizácie, dezalkylácie, katalytického reformovania, transalkylácie a podobných procesov prebiehajúcich na difunkčných katalyzátoroch.

Konkrétnejšie pod katalytickými hydrokonverziami uhľovodíkov, alebo zmesí uhľovodíkov rozumieme hydrogenačné krakovanie ropných destilátov, alebo uhľovodíkových destilátov získaných zo spracovania uhlia; hydroizomerizáciu alkánov, cykloalkánov, alkylovaných aromatických uhľovodíkov, alkénov a/alebo ich vzájomných zmesí; hydrogenačnú dearomatizáciu motorových a tryskových palív; disproporcionáciu alkénov, cykloalkénov a alkylsubstituovaných aromatických uhľovodíkov, dezalkyláciu alkylaromatických uhľovodíkov; transalkyláciu zmesí aromatických uhľovodíkov s rôznym počtom alkylsubstituentov a katalytické reformovanie uhľovodíkových destilátov vrúcich v destilačnom rozmedzí benzínu. Uvažované uhľovodíky, alebo zmesí uhľovodíkov môžu, ale nemusia obsahovať ako sprievodné látky sírne a/alebo dusíkaté zlúčeniny.

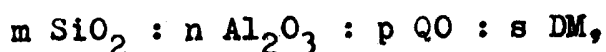
V mnohých chemických procesoch sa používajú ako katalyzátory prírodné, alebo syntetické hlinítokremičitany, ktoré sú buď amorfné, alebo kryštalické. Tieto hlinítokremičitany spolu s kovmi 6. až 8. periodickej skupiny /napr. Mo, Re, Pt, Pd, Ni, Co, Ir a pod./ vo forme difunkčných katalyzátorov sa vo veľkom

merítku používajú v hydroprocesoch ako sú hydrokrakovanie, hydroizomerizácia, disproportionácia, transalkylácia a pod./.

Difunkčné katalyzátory obsahujú teda dva aktívne komponenty; hlinítokremičitan /kyslý komponent/ a kov, resp. jeho zlúčeninu /hydrogenačno/dehydrogenačný komponent/. Difunkčné katalyzátory obsahujú^{ce} ako kyslý komponent kryštalický zeolit, sú vo väčšine prípadov aktívnejšie a selektívnejšie ako katalyzátory obsahujúce amorfné hlinítokremičitany. Medzi najaktívnejšie difunkčné katalyzátory patria tie, ktoré obsahujú H-formu syntetického mordenitu.

Vynález sa týka nového typu difunkčných katalyzátorov, ktoré sú aktívnejšie a selektívnejšie ako difunkčné katalyzátory obsahujúce ako kyslý komponent H-formu syntetického mordenitu.

Popisované difunkčné zmesnekryštalické katalyzátory podľa vynálezu obsahujú ako kyslý komponent syntetický hlinítokremičitan, ktorého kryštalická štruktúra je zmiešaného typu. V nej možno pomocou röntgenovej difrakčnej analýzy a röntgenovej mikroanalýzy identifikovať fázu mordenitu a fázu vrstevnatého hlinítokremičitanu. Sumárny empirický vzorec uvedeného zmesnekryštalického hlinítokremičitanu je



v ktorom znamená

SiO_2 oxid kremičitý,

Al_2O_3 oxid hlinitý,

QO oxid, alebo oxidy kovov vybraných zo skupiny zahrňujúcej meď, nikel, kobalt,

D ekvivalent aniónov vybraných zo skupiny zahrňujúcej hydroxylový anión, fluoridový anión, chloridový anión, anión kyslíka,

M ekvivalent vymeniteľného katiónu, alebo katiónov vybraných zo skupiny zahrňujúcej katióny vodíka, amónia, alkalických kovov, kovov alkalických zemín, kovov skupiny lantanoidov,

pričom v molárnych pomeroch

m má hodnotu od 2,71 do 64,81

n má hodnotu od 0,12 do 2,76

223 476

p má hodnotu od 0,01 do 3,25

s má hodnotu od 0,23 do 1,82.

Ako kontaktný / hydrogenačno/dehydrogenačný / komponent katalyzátory podľa vynálezu obsahujú kovy 7. a 8. skupiny periodickej sústavy a to vo forme kovu v atomárnom stave, alebo jeho oxidu. Veľmi aktívne katalyzátory sa pripravujú, ak ako kontaktný komponent sa použije platina, paládium, nikel, ré-nium.

Katalyzátory podľa vynálezu teda obsahujú vyššie popísaný zmesnekryštalický syntetický hlinítokremičitan v množstve od 90,00 % do 99,99 % hmot. a vyššie uvedený kontaktný komponent v množstve od 0,01 % do 10,00 % hmot.

Výroba katalyzátorov podľa vynálezu zahŕňa hydrotermálnu syntézu zmesnekryštalického hlinítokremičitanu, úpravu pripraveného kryštalického produktu iónovými výmenami, zavedenie kontaktnej zložky, aktiváciu katalyzátora kalcináciou a následnou redukciou v prítomnosti vodíka.

Pri hydrotermálnej syntéze zmesnekryštalického hlinítokremičitanu sa vychádza zo zmesi, ktorá obsahuje kryštalický mordenit v množstve od 0,74 % hmot. do 90,9 % hmot. a reakčný gél, ktorého zloženie možno vyjadriť vzorcom



v ktorom znamená

SiO_2 oxid kremičitý,

Al_2O_3 oxid hlinitý,

QO oxid, alebo oxidy kovov vybraných zo skupiny zahrňujúcej meď, nikel, kobalt,

D ekvivalent aniónov vybraných zo skupiny zahrňujúcej hydroxylový anión, fluoridový anión, chloridový anión, anión kyslíka,

M ekvivalent vymeniteľného kationu, alebo kationov vybraných zo skupiny zahrňujúcej kationy amónia, alkalických kovov, kovov alkalických zemín,

H_2O vodu,

a v mólových pomeroch

- a má hodnotu od 1,83 do 6,35
- b má hodnotu od 0,02 do 3,45
- c má hodnotu od 0,03 do 5,38
- d má hodnotu od 0,03 do 2,83
- e má hodnotu od 35 do 420.

Hydrotermálna syntéza uvedenej zmesi sa robí v tlakovej nádobe, autokláve, pri teplote od 160 °C do 350 °C pri autogénnom tlaku vodných pár po dobu od 3 do 200 hodín. Účinné miešanie uvedenej vodnej suspenzie je veľmi výhodné a prispieva k skráteniu reakčného času. Po ukončení syntézy sa obsah autoklávu ochladí a vzniknutý kryštalický produkt sa oddelí od matčného roztoku filtráciou, sedimentáciou, alebo odstredením. Získaný syntetický zmesnekryštalický hlinitokremičitan je vhodné premyť destilovanou, alebo demineralizovanou vodou. Materiál, ktorý bol syntetizovaný za prítomnosti hydroxidov a/alebo solí alkalických kovov, alebo kovov alkalických zemín je výhodné podrobiť iónovými roztokom hydroxidu amónneho, alebo roztokmi amónnych solí ako sú dusičnan, chlorid, alebo octan amónny. Použitím iných amónnych solí sa dosiahnu podobné výsledky.

Získaný kryštalický materiál pred iónovými roztokom amónnych solí, alebo po nej je taktiež výhodné podrobiť iónovými roztokmi solí kovov skupiny lantanoidov, ako sú dusičnan lantánu, céria, holmia, alebo roztokom dusičnanu zmesi kovov skupiny lantánu.

Do takto upraveného zmesnekryštalického hlinitokremičitanu sa vovedie kontaktná zložka iónovými, impregnáciou, alebo nasycovaním. Príprava katalyzátorov podľa vynálezu ďalej zahrňuje jeho sušenie, tepelné spracovanie pri teplote od 150 °C do 750 °C a následnú aktiváciu v prítomnosti vodíka, alebo vodík obsahujúceho plynu pri teplote od 200 °C do 650 °C.

Následovné príklady dokumentujú spôsob prípravy, prednosti a praktické použitie katalyzátorov podľa vynálezu, avšak bez toho, že by predmet vynálezu bol tým v akomkoľvek smere obmedzený.

Príklad 1

Do nádoby s obsahom 10 l sa dalo 860 g hydrosólu SiO_2 , 1860 g destilovanej vody a 253 g chloridu hlinitého. Za intenzívneho miešania sa pridával 20 % roztok NH_4OH dovtedy, kým pH zmesi nedosiahlo hodnotu 10. Hliník a kremík prešli do formy gélu, ktorý sa odfiltroval a premýval demineralizovanou vodou.

Takto získaný gél sa rozdispergoval v 2000 ml demineralizovanej vody a za miešania sa pridalo 650 g octanu nikelnatého, 15 % roztok NaF a 30 g NaOH rozpustených v 100 ml vody. Pripravený reakčný gél sa miešal a pomaly sa k nemu pridávalo 240 g mordenitu v Na-forme, ktorého mólový pomer $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ bol 14 : 1. Takto pripravená reakčná zmes sa homogenizovala pri teplote 28°C počas 72 hodín, a potom sa preniesla do autoklávu, kde pri teplote 250°C a autogénnom tlaku vodnej pary sa podrobila hydrotermálnej syntéze v trvaní 75 hodín.

Produkt hydrotermálnej syntézy sa odfiltroval od matečného roztoku a premyl 7000 ml demineralizovanej vody, a potom sa podrobil iónovému roztokom NH_4OH /pH-9/. Po odfiltrovaní sa opätovne podrobil iónovému roztokom octanu amónneho.

Iónovýmenu získaný produkt sa sušil pri 120°C počas 18 hodín. Časť vysušeného produktu sa analyzovala röntgenovou difrakčnou analýzou a röntgenovou mikroanalýzou. Výsledky ukázali, že získaný kryštalický materiál má zmiešanú štruktúru, ktorá obsahuje fázu mordenitu a fázu vrstevnatého hlinítokremičitanu.

Druhá časť vysušeného produktu sa impregnovala roztokom kyseliny chloroplatickej tak, aby výsledný katalyzátor obsahoval 0,4 % hmot. platiny. Po impregnácii sa katalyzátor sušil, formoval extrudáciou a kalcinoval pri teplote 500°C , a potom aktivoval v prítomnosti vodíka pri teplote 400°C . Takto pripravený katalyzátor sa označil ako katalyzátor A.

Príklad 2

Zmes 120 g hydrosólu SiO_2 a 30,2 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ rozpustených v 850 ml demineralizovanej vody sa zrážala 14 % roztokom NH_4OH do pH 10. Vzniknutý gél sa odfiltroval a premýval desti-

lovanou vodou dovtedy, kým vo filtráte nevymizla pozitívna reakcia na chloridové ióny. Odfiltrovaný gél sa zmiešal s demineralizovanou vodou na objem 1300 ml a za miešania sa k nemu pridal roztok 2,1 g NH_4F , 11 ml koncentrovaného roztoku NH_4OH a 356 ml koncentrovaného roztoku octanu kobaltnatého.

Vzniknutý reakčný gél sa zriedil demineralizovanou vodou a za intenzívneho miešania sa k nemu pridal 87,6 g syntetického mordenitu v H-forme, ktorého mólový pomer $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ bol 20. Takto pripravená reakčná zmes sa homogenizovala počas 72 hodín, a potom sa podrobila hydrotermálnej syntéze pri 280°C počas 52 hodín.

Produkt z hydrotermálnej syntézy sa odfiltroval od matečného roztoku, premyl demineralizovanou vodou, podrobil iónovému roztokom NH_4NO_3 pri 98°C a odfiltroval. Filtračný koláč sa ďalej podrobil iónovému roztokom dusičnanu céria s koncentráciou $0,2 \text{ mól} \cdot \text{dm}^{-3}$. Produkt z iónovými sa sušil pri 110°C počas 16 hodín. Časť vysušeného produktu sa analyzovala röntgenovou fázovou analýzou, ktorá ukázala, že ide o zmesnekryštalický hlinitokremičitan obsahujúci fázu mordenitu a fázu vrstevnatého minerálu.

Druhá časť vysušeného produktu sa nasycovala roztokom PdCl_2 tak, aby takto získaný katalyzátor obsahoval 1,0 % hmot. paládia. Takto pripravený katalyzátor, ktorý sa ďalej kalcinoval pri teplote 450°C a aktivoval v prúde vodíka označíme ako katalyzátor B.

Príklad 3

Z hydrosólu SiO_2 a roztoku chloridu hlinitého sa postupom ako v príklade 1 získal gél, do ktorého sa ďalej pridal 130 g octanu nikelnatého, 8,3 g NaOH , 10 g NH_4F tak, aby celkový objem zmesi bol 1800 ml. Za intenzívneho miešania sa nakoniec pridal 64,2 g octanu meďnatého a 82 g mordenitu s pomerom $33,2 \text{ SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Hydrotermálnou syntézou tejto zmesi pri 310°C a počas 38 hodín sa pripravil produkt, ktorý sa ďalej upravil iónovými roztokom NH_4NO_3 a ďalej roztokom $\text{Pt}/\text{NH}_3/4/\text{Cl}_2$ tak, aby vysušený katalyzátor obsahoval 0,53 % hmot. platiny. Získaný difunkčný katalyzátor sa po kalcinácii pri 520°C a aktivácii vodíkom pri 400°C sa označil ako katalyzátor C.

Príklad 4

Katalytická aktivita difunkčných katalyzátorov podľa vynálezu v procese hydrogenačného krakovania sa sledovala na prietochnej mikroaparátúre bežného typu na modelovej reakcii hydrokrakovania n-hexánu. Ako porovnávací katalyzátor slúžil syntetický mordenit v H-forme s mólovým pomerom $17,6 \text{ SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, ktorý obsahoval 0,8 % hmot. platiny. Priestorová objemová rýchlosť nastrekovaného n-hexánu bola $1,0 \text{ h}^{-1}$.

Reakčné produkty sa analyzovali pomocou plynovej chromatografie. Ako ukazujú experimentálne výsledky /tabuľka č. 1/, katalyzátory podľa vynálezu sa vyznačujú vysokou aktivitou, rovnaká konverzia n-hexánu sa pomocou katalyzátorov podľa vynálezu dosahuje pri nižšej teplote než na katalyzátore Pt/H-mordenit.

Tabuľka 1

Katalyzátor	Podľa vynálezu		Porovnávací Pt/H-mordenit
	Katalyzátor A	Katalyzátor B	
Teplota °C	Konverzia n-hexánu /% hm/		
220	70,12	56,73	14,95
240	73,09	68,16	29,67
260	83,23	77,38	45,91
280	84,89	82,29	63,77
300	86,46	84,47	79,27
320	88,00	87,12	86,71

Príklad 5

Katalytická aktivita katalyzátorov podľa vynálezu v procese hydroizomerizácie sa skúmala na izomerizačnej premene $\text{C}_5\text{-C}_6$ frakcie pri teplote 280°C a objemovej priestorovej rýchlosti nastrekovanej suroviny $1,0 \text{ h}^{-1}$. Ako porovnávací katalyzátor slúžil priemyselný izomerizačný katalyzátor typu Pt/H-mordenit. Izomerizát sa analyzoval metódou plynovej chromatografie.

Ako ukazujú experimentálne výsledky /tabuľka č. 2/, katalyzátory podľa vynálezu sa vyznačujú vysokou aktivitou a selektivitou. Ich prednosti spočívajú najmä v tom, že produkt izomerizácie obsahuje veľa dimetylbutánov a výhodný pomer izo-pan-

tán/n-pentán. Ako vidno, oktánové číslo /OČ/ izomerizátu získanom na katalyzátoroch podľa vynálezu sa zvýšilo o 16,1 - 16,3 jednotiek OČ, kým na porovnávacom katalyzátore iba o 8,9 jednotiek OČ. Výťažok produktov štiepania /uhľovodíky $C_1 - C_4$ / je v prípade katalyzátorov podľa vynálezu nižší, čo priaznivo ovplyvňuje ekonomiku izomerizačného procesu.

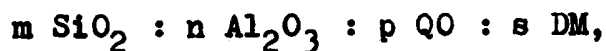
Tabuľka 2

Katalyzátor		Podľa vynálezu		Porovnávací priemys. Pt/H-mordenit
		Katalyzátor		
Zloženie % hm	Surovina	A	C	
C ₁ - C ₄	0,15	3,48	4,69	6,73
i-pentán	5,42	28,37	27,69	16,05
n-pentán	41,35	17,92	17,15	29,53
dimetylbutány	1,80	10,70	10,07	5,68
metylpentány	18,18	24,24	24,87	22,63
n-hexán	22,06	7,03	7,14	11,36
cykloalkány	11,04	8,26	8,39	8,02
OČVM	61,5	77,8	77,6	70,4
prírastok OČVM	-	16,3	16,1	8,9

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

223 476

1. Difunkčný zmesnekryštalický katalyzátor pre hydrokonverziu uhľovodíkov, alebo zmesí uhľovodíkov ako je hydrogenačné krakovanie, hydroizomerizácia, disproportionácia, dealkylácia, hydrodearomatizácia, katalytické reformovanie, transalkylácia vyznačný tým, že obsahuje hlinítokremičitanovú zložku v množstve od 90 % hmot. do 99,99 % hmot. a kovovú zložku v množstve od 0,01 % hmot. do 10 % hmot., pričom hlinítokremičitanovou zložkou je syntetický hlinítokremičitan so zmiešanou štruktúrou, ktorého sumárny empirický vzorec je



v ktorom znamená

SiO_2 oxid kremičitý,

Al_2O_3 oxid hlinitý,

QO oxid, alebo oxidy kovov vybraných zo skupiny zahrňujúcej meď, nikel, kobalt,

D ekvivalent aniónov, vybraných zo skupiny zahrňujúcej hydroxylový anión, fluoridový anión, chloridový anión, anión kyslíka,

M ekvivalent vymeniteľného katiónu, alebo katiónov vybraných zo skupiny zahrňujúcej katióny vodíka, amónia, alkalických kovov, kovov alkalických zemín, kovov skupiny lantanoidov,

a v molových pomeroch

m má hodnotu od 2,71 do 64,81

n má hodnotu od 0,12 do 2,76

p má hodnotu od 0,01 do 3,25

s má hodnotu od 0,23 do 1,82,

pričom jeho zmiešaná štruktúra obsahuje fázu mordenitu

a fázu vrstevnatého hlinítokremičitanu a kovová zložka

vo forme kovu v atomárnom stave a/alebo jeho oxidu je vybraná zo skupiny prvkov 7. a 8. skupiny periodickej sústavy.

2. Spôsob výroby difunkčného zmesnekryštalického katalyzátora pre hydrokonverziu uhľovodíkov podľa bodu 1 vyznačený tým, že zmes obsahujúca kryštalický mordenit v množstve od

0,74 % hmot. do 90,9 % hmot. a reakčný gél, ktorého zloženie vyjadruje vzorec



v ktorom znamená

SiO_2 oxid kremičitý,

Al_2O_3 oxid hlinitý,

QO oxid, alebo oxidy kovov vybraných zo skupiny zahrňujúcej meď, nikel, kobalt,

D ekvivalent aniónov vybraných zo skupiny zahrňujúcej hydroxylový anión, fluoridový anión, chloridový anión, anión kyslíka,

M ekvivalent vymeniteľného katiónu, alebo katiónov vybraných zo skupiny zahrňujúcej katióny amónia, alkalických kovov, kovov alkalických zemín,

H_2O vodu,

a v molových pomeroch

a má hodnotu od 1,83 do 6,35

b má hodnotu od 0,02 do 3,45

c má hodnotu od 0,03 do 5,38

d má hodnotu od 0,03 do 2,83

e má hodnotu od 35 do 420,

sa podrobí hydrotermálnej syntéze pri teplote od 160 °C do 350 °C pri zodpovedajúcom tlaku vodných pár po dobu od 3 do 200 hodín, načo sa takto pripravený materiál podrobí iónovému roztokom hydroxidu amónneho, alebo roztokmi amónnych solí a/alebo roztokmi obsahujúcich katióny kovov skupiny lantanoidov, načo sa do takto pripraveného materiálu zavedie kovová zložka, pričom zavedenie kovovej zložky sa môže urobiť aj v priebehu iónovými, potom sa tento materiál podrobí tepelnému spracovaniu zahriatím na teplotu v rozmedzí od 150 °C do 750 °C, s výhodou od 300 °C do 600 °C, a/alebo aktivácii v prítomnosti vodíka, alebo vodík obsahujúceho plynu pri teplote od 200 °C do 650 °C, s výhodou od 320 °C do 550 °C, pričom kovová zložka katalyzátora je výhodne platina, paládium, nikel, rénium.