



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

210 581
(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 20 12 79

(21) PV 3813-80

(51) Int. Cl.³ B 01 J 21/12
// B 01 J 37/30

(40) Zverejnené 29 05 81

(45) Vydané 01 1 82

(75)
Autor vynálezu BRATSKÝ DANIEL ing.,
NOVÁK IVAN ing. CSc.,
VESELÝ VÁCLAV prof. ing. DrSc. a
REVÚS MILOŠ ing., BRATISLAVA

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

Vynález sa týka nového typu dvojzložkových katalyzátorov účinných pre katalytickú konverziu uhľovodíkov alebo zmesí uhľovodíkov a spôsobu ich výroby.

Katalytická konverzia uhľovodíkov uvažovaná v tomto vynáleze sa týka katalytického krakovania, alkylácie, transalkylácie, dezalkylácie, disproporcionácie, izomerizácie, polymerizácie a podobných typov konverzií uhľovodíkov katalyzovaných kyslými katalyzátormi.

Konkrétnejšie pod katalytickými konverziami uhľovodíkov alebo zmesí uhľovodíkov rozumieme katalytické krakovanie ropných destilátov alebo uhľovodíkových destilátov získaných zo spracovania uhlia, alkylácie aromatických uhľovodíkov, alkylácie alkánických uhľovodíkov alkénmi, dezalkylácie alkylovaných aromatických uhľovodíkov, izomerizácie alkylaromatických uhľovodíkov, polymerizácie alkénov na motorové palivá a oleje, disproporcionácie alkylovaných aromatických uhľovodíkov a iné podobné typy procesov katalyzovaných kyslými katalyzátormi. Pod katalytickou konverziou uhľovodíkov alebo zmesí uhľovodíkov rozumieme katalytickú konverziu uhľovodíkov, zmesí uhľovodíkov a/alebo zmesí uhľovodíkov a organických zlúčenín obsahujúcich síru a/alebo dusík.

V mnohých chemických procesoch prebiehajúcich podľa mechanizmu karbéniových iónov sa používajú ako katalyzátory prírodné alebo syntetické hlinitokremičitany, ktoré sú buď amorfne alebo kryštalické. Tieto hlinitokremičitany sa vo veľkom merítke používajú napr.

210 581

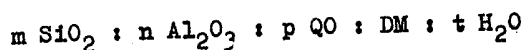
v procesoch katalytického krakovania, alkylácie, izomerizácie, dezalkylácie, transalkylácie, disproportionácie, polymerizácie a pod.

Prírodné a hlavne syntetické zeolity patria medzi najaktívnejšie katalyzátory pre uvedené typy procesov. Syntetické zeolity sú vo väčšine prípadov aktívnejšie než prírodné. Medzi najaktívnejšie patrí H-forma syntetického mordenitu.

Vynález sa týka nového typu katalyzátorov, ktoré sú aktívnejšie a selektívnejšie a vyznačujú sa väčšou životnosťou než katalyzátory na báze H-mordenitu.

Popisované katalyzátory podľa vynálezu možno z hľadiska ich fázového zloženia nazvať dvojzložkovými katalyzátormi.

Dvojzložkové katalyzátory podľa vynálezu, vhodné pre katalytickú konverziu uhľovodíkov alebo zmesí uhľovodíkov sa pripravujú vzájomným zmiešaním jednotlivých komponentov A a B, kde pod komponentom A sa rozumie syntetický vrstevnatý hlinítokremičitan, ktorý označíme SAX, majúci empirický vzorec



kde

SiO_2 je kysličník kremičitý

Al_2O_3 kysličník hlinitý

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

D je ekvivalent aniónu vybraného zo skupiny pozostávajúcej z hydroxylového aniónu, a/alebo fluoridového aniónu a/alebo aniónu kyslíka

M je ekvivalent vymeniteľného katiónu vybraného zo skupiny zahrňujúcej katióny vodíka, amónia, alkalického kovu, kovu alkalických zemín a ich vzájomných zmesí

H_2O je voda

a kde v molárnych pomeroch

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

t má hodnotu od 3,50 do 5,10 pri 60 % relatívnej vlhkosti.

Pod komponentom B sa v zmysle vynálezu rozumie syntetický mordenit dealuminovaný na mólový pomer $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ v rozmedzí od 10 : 1 do 80 : 1.

Príprava katalyzátorov podľa vynálezu zahrňuje homogenizáciu zmesi uvedených komponentov suchou cestou (napr. v guľovom mlyne), a/alebo za vlhka pridaním demineralizovanej alebo destilovanej vody v množstve od 10 % do 80 % hmot. z hmotností zmesi tak, aby vzniklo husté cesto, ktoré sa ďalej homogenizuje a tvaruje za účelom získať katalyzátor vo forme žiadaných rozmerov a tvarov, ako sú zrná, extrudáty, tablety a pod. Takto pripravené katalyzátory podľa vynálezu sa ďalej sušia pri teplote 80 °C - 150 °C a kalcinujú pri teplote 150 °C až 680 °C v prítomnosti vzduchu alebo dusíka.

Dvojzložkové katalyzátory podľa vynálezu obsahujú komponenty A a B, pričom obsah komponentu A v katalyzátorovej zmesi komponentov A a B je od 10 % do 95 % hmot.

Nasledovné príklady dokumentujú spôsoby prípravy, prednosti a praktické použitia katalyzátorov podľa vynálezu avšak bez toho, že by rozsah predmetu vynálezu tým bol v akomkoľvek smere obmedzený.

Príklad 1

Zmiešaním 80 g syntetického mordenitu dealuminovaného roztokom kyseliny chlorovodíkovej na mólový pomer $68 \text{ SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a 20 g materiálu SAX so štruktúrne viazaným zinkom sa pripravila zmes, ktorá sa v suchom stave homogenizovala počas 5 hodín a po pridaní demineralizovanej vody za vzniku hustého cesta sa ďalej homogenizovala počas 16 hodín. Extrudáciou a vysušením pri 120°C počas 48 hodín spolu s následnou kalcináciou v prítomnosti vzduchu pri 500°C počas 6 hodín sa pripravil katalyzátor označený ako katalyzátor K 11.

Príklad 2

Zo syntetického mordenitu v H-forme s mólovým pomerom $12,3 \text{ SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a materiálu SAX, v štruktúre ktorého je viazaný nikel sa pripravila zmes, ktorá sa homogenizovala v guľovom mlyne počas 3 hodín. K získanej homogénnej zmesi sa pridala demineralizovaná voda za vzniku hustej pasty, ktorá sa ďalej homogenizovala 10 hodín. Jej extrudáciou sa pripravil katalyzátor, ktorý po sušení pri 110°C a kalcinácii pri 510°C sa označil ako katalyzátor K 12. Tento katalyzátor obsahoval 80 % hmot. materiálu SAX.

Príklad 3

Zo syntetického mordenitu dealuminovaného roztokom kyseliny chlorovodíkovej na mólový pomer $20 \text{ SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ a materiálu SAX so štruktúrne zabudovanou meďou sa postupom uvedeným v príklade 1 pripravil katalyzátor, ktorý obsahoval 50 % hmot. materiálu SAX. Tento katalyzátor sa označil K 13.

Príklad 4

Zo syntetického mordenitu dealuminovaného na mólový pomer $15 \text{ SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a materiálu SAX so štruktúrne viazaným niklom a berýliom sa postupom podľa príkladu 1 pripravil katalyzátor K 14 tak, že obsahoval 50 % hmot. syntetického dealuminovaného mordenitu.

Príklad 5

Z materiálu so štruktúrne viazaným kobaltom a syntetického mordenitu podľa príkladu 3 sa postupom podľa príkladu 1 pripravil katalyzátor K 15, ktorý obsahoval 30 % hmot. syntetického mordenitu.

Príklad 6

Zo syntetického mordenitu s mólovým pomerom $20 \text{ SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a materiálu SAX so štruktúrne viazaným zinkom sa postupom ako v príklade 1 pripravil katalyzátor K 16, ktorý ob-

210 581

sahoval 85 % hm. materiálu SAX.

Syntetický H-mordenit, dodaný firmou NORTON Chemical Process Products Div. sa podrobil ionovému roztokom dusičnanu amónneho za účelom zníženia obsahu kationov sodíka nižšie 0,05 % hmot. Po vysušení a kalcinácii pri 500 °C sa získal materiál, ktorý sa označil ako katalyzátor K 10.

Poznámka : Katalyzátor K 10 nie je súčasťou tohto vynálezu a slúžil iba pre porovnanie katalytickej aktivity katalyzátorov, pripravených podľa tohto vynálezu.

Príklad 7

Katalytická aktivita katalyzátorov podľa tohto vynálezu /katalyzátory K 11 - K 16/, ako aj porovnávacieho katalyzátora K 10 sa sledovala za použitia prietochnej mikroaparatury bežného typu na modelovej reakcii konverzie toluénu, ktorý sa v reakčnej katalyzátorovej zóne reaktora dezalkyluje na benzén, disproporcionuje na benzén a xylény, a vzniknuté xylény izomerizujú. Tento modelový typ reakcie poskytuje údaje o dezalkylačno/alkylačnej, disproporcionačnej a izomerizačnej aktivite skúmaných katalyzátorov. Produkty vystupujúce z reaktora sa analyzovali metódou plynovej chromatografie.

Konverzia toluénu sa počítala podľa vzťahu :

$$\text{konverzia} = 100 - \% \text{ nepremeného toluénu } (\% \text{ mol})$$

a selektivita podľa vzťahu :

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

V tabuľke 1 sú zhrnuté výsledky meraní katalytickej aktivity katalyzátorov podľa tohto vynálezu a tiež aj porovnávacieho katalyzátora K 10 pri premene toluénu pri teplote 500 °C. Katalytická aktivita katalyzátorov podľa vynálezu, ako ukazujú výsledky experimentov, je veľmi vysoká. U pripravených katalyzátorov sa dosiahlo podstatne vyššej konverzie toluénu než na H-mordenite (katalyzátor K 10), ktorý sa v súčasnosti považuje za jeden z najaktívnejších katalyzátorov pre reakcie prebiehajúce mechanizmom karbéniových iónov, t.j. reakcie na kyslých katalyzátoroch. Dosahovaná vysoká selektivita premeny toluénu na katalyzátoroch podľa vynálezu (vo všetkých prípadoch je vyššia ako u H-mordenitu) poukazuje na prednosti katalyzátorov, pripravených podľa vynálezu.

Príklad 8

Katalytická aktivita katalyzátorov podľa vynálezu v reakcii izomerizácie alkylaromatických uhľovodíkov sa skúmala na modelovej reakcii izomerizácie o-xylénu. Pre meranie katalytickej aktivity sa použila aparatura prietochného typu a pevne uloženým katalyzátorom v atmosfére dusíka pri tlaku 0,20 MPa a teplotách od 300 °C do 400 °C. Produkty reakcie sa analyzovali metódou plynovej chromatografie.

Výsledky meraní sú uvedené v tabuľke 2. (Katalyzátor KIK je priemyselný katalyzátor pre izomerizáciu xylénov).

Experimentálne výsledky z tab.2 poukazujú na to, že katalyzátory podľa vynálezu sú veľmi aktívne katalyzátory pre izomerizáciu alkylaromatických uhľovodíkov. Ich veľkou prednosťou

tou je, že v porovnaní s priemyselným katalyzátorom sa dosahuje podstatne vyššej premeny o-xylénu pri nižších teplotách (300 - 350 °C).

Príklad 9

Katalytická aktivita katalyzátorov podľa vynálezu v procese katalytického krakovania uhľovodíkov sa skúmala pomocou zaužívanej metodiky testovania katalyzátorov katalytického krakovania, popísanej napr. v Ind.Eng. Chem. 47, 1955, str. 2153. Táto metodika spočíva v krakovaní plynového oleja pri 485 °C, objemovej priestorovej rýchlosti $2,0 \text{ h}^{-1}$ za použitia prietochného reaktora s pevne uloženým lôžkom katalyzátora. Konverzia je definovaná ako 100 % mínus hmotové percento neskonvertovanej suroviny, t.j. frakcie s bodom varu vyšším ako 210 °C.

Logaritmus konverzie je lineárne závislý od logaritmu reakčného času. Za účelom zistiť skutočnú konverziu v podmienkach priemyselných reaktorov fluidného katalytického krakovania sa podľa tejto metódy stanoví konverzia po 20 min. a 60 minútach reakčného času. Extrapoláciou sa určí konverzia pri reakčnom čase 3 minúty, čo je typický čas zotrvania katalyzátora v komerčných reaktoroch fluidného katalytického krakovania. V tabuľke 3 sú uvedené výsledky testovania katalyzátorov podľa vynálezu a ich katalytická aktivita je porovnaná s katalytickou aktivitou priemyselného katalyzátora fluidného katalytického krakovania /katalyzátor KKK/.

Tabuľka č. 1

Katalyzátor	Konverzia toluénu % mol	Relatívny stupeň konverzie toluénu ⁺ %	Selektivita
K 10	63,98	100	85,90
K 11	71,48	111,7	92,32
K 12	93,76	146,5	93,17
K 13	90,05	140,7	94,26
K 14	65,03	101,6	97,26
K 15	64,48	100,8	87,13
K 16	94,12	147,1	90,75

⁺ Stupeň konverzie toluénu na K 10 je bratý ako 100 %

210 581

Tabuľka č. 2

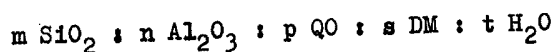
Katalyzátor	Konverzia o-xylénu % mól pri teplote				
	300 °C	325 °C	350 °C	375 °C	400 °C
KIK	58,38	67,43	73,72	76,24	78,42
K 12	75,28	78,73	79,28	82,09	82,81
K 13	74,36	76,61	76,75	78,30	79,83
K 16	76,45	79,17	81,42	83,45	83,92

Tabuľka č. 3

Katalyzátor	reakčný čas 60 min.		reakčný čas 20 min.		reakčný čas
	Konverzia	výťažok	Konverzia	výťažok	3 min. extra-
	% hmot.	% hmot.	% hmot.	% hmot.	polovaná kon- verzia % hm.
KKK	32,0	25,7	39,8	29,8	58,0
K 12	36,6	26,3	52,0	30,7	94,4
K 13	44,2	29,7	57,6	32,8	89,3
K 16	47,5	28,9	61,5	31,6	96,6

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Dvojjzložkový katalyzátor pre katalytickú konverziu uhľovodíkov alebo zmesí uhľovodíkov ako je katalytické krakovanie, alkylácia, dezalkylácia, transalkylácia, izomerizácia, polymerizácia, disproportionácia a podobné typy konverzií na kyslých katalyzátoroch vyznačujúci sa tým, že je zložený z komponentov A a B, pričom komponent A je syntetický vrstevnatý hlinitokremičitan so sumárnym empirickým vzorcom



v ktorom znamená

SiO_2 kysličník kremičitý

Al_2O_3 kysličník hlinitý

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

D ekvivalent aniónu vybraného zo skupiny pozostávajúcej z hydroxylového aniónu,

fluoridového aniónu, aniónu kyslíka a ich vzájomných zmesí
 M ekvivalent vymeniteľného katiónu vybraného zo skupiny obsahujúcej katióny vo-
 díka, amónia, alkalického kovu, kovu alkalických zemín a ich vzájomných zmesí
 H_2O vodu, pričom

m má v molárnych pomeroch hodnotu od 2,01 do 3,97

n má v molárnych pomeroch hodnotu od 0,02 do 2,96

p má v molárnych pomeroch hodnotu od 0,03 do 3,50

s má v molárnych pomeroch hodnotu od 0,03 do 1,00

t má v molárnych pomeroch hodnotu od 3,5 do 5,10 pri 60 % relatívnej vlhkosti.
 komponent B je syntetický mordenit dealuminovaný na mólový pomer $SiO_2 : Al_2O_3$ v roz-
 medzí od 10 : 1 do 80 : 1, pričom obsah komponentu A je od 10 % do 95 % hmot.

2. Spôsob výroby dvojzložkového katalyzátora pre katalytickú konverziu uhľovodíkov podľa
 bodu 1, vyznačujúci sa tým, že spočíva v homogenizácii komponentov v suchom stave
 a/alebo homogenizácii komponentov spolu s demineralizovanou alebo destilovanou vodou,
 ďalej v tvarovaní homogenizovanej zmesi na častice žiadaného tvaru a rozmerov a suše-
 ní týchto častíc pri teplote od 70 °C do 150 °C a kalcinácii vysušeného katalyzátora
 pri teplote od 150 °C do 680 °C, s výhodou od 350 °C do 550 °C.