

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

65200

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 13.XI.1969 (P 136 886)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 31.VIII.1972

Kl. 12g,11/06

MKP B01j 11/06

UKD

Współtwórcy wynalazku: Jerzy Grzechowiak, Zofia Maskos

Właściciel patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób wytwarzania katalizatorów zeolitowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania zeolitów syntetycznych stanowiących katalizator, zwłaszcza do procesu hydrodealkilacji alkilowych pochodnych węglowodorów aromatycznych. Konieczność opracowania katalizatora do takiego procesu jest odzwierciedleniem stale rosnącego zapotrzebowania na benzen jako półproduktu do wielu syntez.

Dotychczas znanym sposobem preparacji katalizatora zeolitowego do procesu hydrodealkilacji alkilowych pochodnych węglowodorów aromatycznych jest wprowadzenie w wewnętrzną przestrzeń adsorpcyjną zeolitu Y lub X 0,5% wagowych platyny lub palladu na drodze wymiany jonowej, a następnie redukcja ich formy kationowej do metalu elementarnego. Najbardziej zbliżonym do sposobu według wynalazku jest sposób otrzymywania katalizatorów zeolitowych do procesu hydrodealkilacji toluenu w oparciu o zeolitowe sita cząsteczkowe X, Y, L itp. Metal aktywny wybrany jest z grupy metali: Cu, Cd, Sn, Pb, Sb, Bi, Hg, Au i VIII grupy układu okresowego i wprowadzony do zeolitu drogą wymiany jonowej w postaci kationu.

Formę kationową przeprowadza się w metaliczną przez redukcję. Ilość wprowadzanego metalu aktywnego wynosi 0,01 — 2% wagowych. Prowadzenie wymiany jonowej w znanym sposobie preparatyki katalizatora zawierającego 0,5% Pt naniesionej na formę sodową zeolitu Y, polega na tym, że do 1 l wody destylowanej dodaje się 540 g zeolitu Y. Do mieszającego się płynu dodaje się kroplami roztwór

2

3,60 g $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ rozpuszczony w 1400 ml wody destylowanej przez okres 2—2,5 godziny. Po wkropleniu całości miesza się 2 godziny. Osad odśadcza się, a wymieniony zeolit przemywa się dwukrotnie wodą destylowaną w ilości 600 ml. Proszek suszy się w 120—130°C i formuje się w tabletki.

Najwyższą aktywnością i selektywnością hydrodealkilacyjną charakteryzuje się katalizator zawierający 0,5% Pt. Ujemną cechą tego sposobu preparacji jest użycie drogiego metalu, co wpływa znacznie na podwyższenie kosztów produkcji. Próby zmniejszenia kosztów związanych z produkcją tak drogiego katalizatora polegają na opracowaniu takiej preparatyki katalizatora, która by wykluczała użycie metali z grupy platynowców i palladowców, nie obniżając jego wartości hydrodealkilacyjnej. Próby te nie dały dotychczas zadowalających wyników, bowiem zastąpienie platyny przez nikiel prowadzi do zmniejszenia selektywności i stabilności katalizatora, a wprowadzenie miedzi obniża zdecydowanie jego aktywność hydrodealkilacyjną.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie wad dotychczas stosowanych sposobów, zaś zadaniem wynalazku jest opracowanie takiego sposobu preparacji katalizatorów zeolitowych, który umożliwia uzyskanie wysokiego stopnia konwersji w jak najniższym zakresie temperatur i gwarantuje wysoką stabilność katalizatorów oraz niskie koszty produkcji.

Cel ten został osiągnięty przez wykorzystanie hydrodealkilacyjnej zdolności odpowiednio spreparowanego syntetycznego zeolitu 13 X.

Przygotowanie zeolitu 13 X polega na wprowadzeniu do wewnętrznej przestrzeni adsorpcyjnej podwójnego układu metali. Stosowany układ metali wybrany jest z I szeregu metali przejściowych układu okresowego a stanowią je: nikiel w ilości od 0,4 do 3,4% wagowych i miedź w ilości od 0,6 do 3,6% wagowych. Wszystkie te metale umiejscowione są w porach sita molekularnego na drodze wymiany jonowej. Układ metali dostarczony jest w formie kationowej przez kontakt zeolitu z wodnym roztworem mieszaniny soli kationów i redukuje do postaci metalicznej. Przed redukcją zeolit dehydratuje się w postaci uformowanej i praży w temperaturze od 300 do 550°C, a następnie powoli ochładza.

Hydrodealkilacyjna aktywność zeolitów jest uwarunkowana zdolnością do adsorpcji i desorpcji substratów i produktów reakcji, stąd rozmiar przestrzeni adsorpcyjnej — porów powinien być większy od krytycznej średnicy benzenu wynoszącej 6,6 Å.

ce właściwości katalizatorów otrzymanych sposobem według patentu USA nr 3236904 i sposobem według wynalazku podane są w tabeli.

Sposób preparatyki katalizatorów zeolitowych według wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania.

Przykład I. Do 700 ml wody destylowanej dodaje się 250 g formy sodowej zeolitu 13X o składzie: Na_2O 14,2%, Al_2O_3 25,2%, SiO_2 40,6% i stosunku molowym $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ równym 2,68. Do mieszającej się zawiesiny zeolitu w wodzie dodaje się kroplami roztwór otrzymany przez zmieszanie 80 ml roztworu octanu niklawego zawierającego 2,93 g Ni z 1980 ml roztworu octanu miedziawego zawierającego 28,6 g Cu w ciągu 3 godzin. Po dodaniu całości miesza się jeszcze 4 godziny. Następnie osad odsącza się i przemywa dwukrotnie przez rozdrobnienie z 700 ml wody destylowanej i odsączenie. Przemyty proszek suszy się w 120°C i formuje w cylinderki o wymiarach 2×3 mm. Uformowany materiał zawiera 3,6% wagowych Cu i 0,4% wagowych Ni. 100 ml uformowanego katalizatora o wadze 44,5 g aktywuje się w powietrzu, w piecu, ogrze-

Typ zeolitu	X	Y	Y	Y	13X	13X
Stosunek molowy $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$	2,3	5,0	5,1	5,1	2,66	2,66
metal aktywny	Cu	Cu	Cu	Ni	Cu—Ni	Cu—Ni
% wag. metalu aktywnego	1,0	4,3	1,0	1,0	0,6% Cu	3,6% Cu
Warunki procesu temperatura °C	570	570	570	570	0,4% Ni	0,4% Ni
ciśnienie p.s.i.g.	450	450	450	450	560	540
Szybkość objętościowa podawania surowca ca g/gh					60 atn	40 atn
Stosunek molowy H_2/CH	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,62
Ilość godzin pracy katalizatora	10	10	10	10	5	3
Wydajność produktów ciekłych w % wagowych	39	124	84	67	218	63
Konwersja	92	76	89	86,2	87,8	84
Selektywność molowa do benzenu	28,2	53,6	46,4	57,6	63,1	50,9
do ksilenów	79,3	47,0	72,4	77,6	80,1	75,9
do niearomatów	2,0	12,7	12,9	10,1	3,3	brak
	20,6	40,3	14,7	22,3	16,6	24,1

Tą własnością charakteryzuje się ogólnie znany zeolit 13 X, którego sumaryczny wzór przedstawia się następująco:

$0,9 \text{ } 0,2 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2,66 \text{ } 0,2 \text{ SiO}_2 : y\text{H}_2\text{O}$
gdzie y — stopień hydratacji wynoszący około 8.

Wykorzystana forma sodowa zeolitu 13 X posiada rozmiar porów około 10 Å. Aktywność oraz stabilność katalizatorów otrzymanych sposobem według wynalazku polega na wysokiej dyspersji zmniejsza szybkość rekryształizacji, która powoduje zmniejszenie powierzchni właściwej katalizatora i spadek aktywności. Wysoki stopień dyspersji metalu aktywnego osiąga się przez dodatek odpowiedniej ilości innego metalu, który wprowadzony w formie kationowej jest następnie zredukowany do formy metalicznej (np. Cu). Ta forma preparatyki powoduje rozcieńczenie metalu bardziej aktywnego (np. Ni) wpływając korzystnie na wzrost stabilności i selektywności katalizatora. Dane porównawcze dotyczą-

wając od temperatury pokojowej do 500°C w ciągu 6 godzin i pozostawia w tej temperaturze 3 godziny. Następnie wolno obniża się temperaturę dochodząc do temperatury pokojowej w ciągu 18 godzin. Tak aktywowany katalizator przenosi się do reaktora przepływowego. W celu redukcji przez reaktor przepuszcza się wodór z szybkością 106 l/h w ciągu 3 godzin w temperaturze 450°C.

Przykład II. Do 420 ml wody destylowanej dodaje się 150 g formy sodowej zeolitu 13X. Po dokładnym wymieszaniu wkrapla się roztwór otrzymany przez rozpuszczenie 56,1 g octanu niklawego i 15 g octanu miedziowego w 615 g wody destylowanej. Po wkropleniu roztworu kontaktowego całość miesza się 2 godziny. Następnie osad odsącza się i przemywa dwukrotnie przez rozdrobnienie z 450 ml wody destylowanej i odsączenie. Przemyty proszek suszy się w 120°C i formuje w cylinderki o wymiarach 2×3 mm. Uformowany katalizator zawiera 0,6% wagowych Cu i 3,4% wagowych Ni.

Przykład III. Do 420 ml wody destylowanej dodaje się 150 g formy sodowej zeolitu 13X. Po dokładnym wymieszaniu wkrapla się roztwór otrzymany przez rozpuszczenie 25,8 g chlorku amonowo-niklawego i 20,6 g chlorku amonowo-miedziowego w 615 g wody destylowanej. Po wdropleniu roztworu kontaktowego całość miesza się 2 godziny. Następnie osad odsacza się i przemywa do zaniku w przesączu jonów chlorkowych. Przemyty proszek suszy się w 120° C i formuje w cylinderki o wymiarach 2 × 3 mm. Uformowany katalizator zawiera 0,4% wagowych niklu i 0,6% wagowych Cu.

Przykład IV. Do 2,4 l wody destylowanej dodaje się 560 g formy sodowej zeolitu 13X. Po dokładnym wymieszaniu wkrapla się roztwór otrzymany przez rozpuszczenie 200 g octanu miedziowego i 250 g octanu niklawego w 9,8 l wody destylowanej. Po dodaniu roztworu kontaktowego całość miesza się 8 godzin. Następnie osad odsacza się i poddaje ponownie operacji wymiany jonowej w tych samych warunkach. Po wymianie osad odsacza się

i przemywa na lejku Büchnera używając 1 litr wody destylowanej. Przemyty osad suszy się w 120°C i formuje w cylinderki o wymiarach 2×3 mm. Uformowany katalizator zawiera 3,4% wagowych Ni i 3,6% wagowych Cu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania katalizatorów zeolitowych, zwłaszcza do procesu hydrodealkilacji alkilowych pochodnych węglowodorów aromatycznych, polegający na tym, że do zeolitu wprowadza się drogą wymiany jonowej kationy metalu, które następnie redukuje się do postaci metalicznej, **znamienny tym**, że wymianie jonowej poddaje się zeolit 13X, do którego wprowadza się jony niklu i miedzi w ilości od 0,4 do 3,4% wagowych Ni i od 0,6 do 3,6% wagowych Cu w przeliczeniu na suchą masę, a wysuszony katalizator po uformowaniu a przed redukcją poddawany jest aktywacji termicznej polegającej na prażeniu w temperaturze 300—550°C i powolnym ochłodzeniu.