



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

218724

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 24 09 80

(21) (PV 6432-80)

(40) Zverejnené 30 07 82

(45) Vydané 01 06 85

(51) Int. Cl.³

B 01 J 21/12

C 10 G 11/02

(75)

Autor vynálezu

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

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

Predmetom vynálezu je katalyzátor vhodný pre katalytickú hydrokonverziu uhľovodíkov a spôsob jeho výroby.

Katalyzátor obsahuje dve hlinitokremičitanové zložky a kovovú zložku. Jednou hlinitokremičitanovou zložkou je mordenit s rôznym molárnym pomerom $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ a druhou je syntetický hlinitokremičitan, ktorý obsahuje kovy alebo ich zmesi vybrané zo skupiny zahrňujúcej meď, berýlium, horčík, zinok, nikel a kobalt. Kovová zložka je vybraná z kovov 6. až 8. periodickej skupiny. Spôsob výroby katalyzátora zahŕňa homogenizáciu hlinitokremičitanových zložiek obsahujúcich kovovú zložku a tepelné spracovanie za stanovených podmienok.

Uvedený katalyzátor možno použiť v katalytických hydrokonverzáciach uhľovodíkov alebo zmesí uhľovodíkov ako sú hydrokrakovanie, disproportionácia, hydroizomerizácia, hydrodearomatizácia, dezalkylácia, transalkylácia a pod.

Vynález sa týka nového typu dvojzložkových difunkčných 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 zmesi uhľovodíkov môžu, ale nemusia obsahovať ako sprievodné látky sírne a) alebo dusíkaté zlúčeniny.

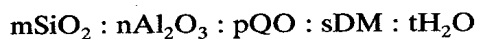
V mnohých chemických procesoch sa používajú ako katalyzátory prírodné alebo syntetické hlinítokremičitany, ktoré sú buď amorfné alebo kryštalické. Tieto hlinítokremičitany spolu s kovmi 6. až 8. periodickej skupiny (napr. Mo, Re, Pt, Pd, Ni, Co, Ir a pod.) vo forme difunkčných katalyzátorov sa vo veľkom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

Difunkčné katalyzátory obsahujú teda dva aktívne komponenty; hlinítokremičitan (kyslý komponent) a kov, resp. jeho zlúčeninu (hydrogenačno/dehydrogenačný komponent). Difunkčné katalyzátory obsahujúce 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. Popísované difunkčné katalyzátory podľa vynálezu možno z hľadiska fázového zloženia kyslého komponentu týchto katalyzátorov nazvať ich dvojzložkovými difunkčnými katalyzátormi.

Dvojzložkové difunkčné katalyzátory podľa vynálezu vhodné pre katalytickú hydrokonverziu uhľovodíkov alebo zmesí uhľovodíkov sa pripravujú vzájomným zmiešaním jednotlivých hlinítokremi-

čitanových zložiek A a B, kde pod zložkou A sa rozumie syntetický vrstevnatý hlinítokremičitan, ktorý označíme SAX, majúci empirický vzorec



kde

SiO_2 je oxid kremičitý,

Al_2O_3 je oxid hlinitý,

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

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

M je ekvivalent vymeniteľného kationu vybraného zo skupiny obsahujúcej kationy 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 zložkou B sa v zmysle vynálezu rozumie mordenit s molárnym pomerom $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ v rozmedzí od 9 : 1 do 80 : 1. Príprava katalyzátorov podľa vynálezu zahrňuje homogenizáciu zmesi uvedených zložiek A a B suchou cestou (napr. v guľovom mlyne) a) alebo za vlhka, tvarovanie homogenizovanej zmesi za účelom získať katalyzátor vo forme žiadaných rozmerov a tvarov ako sú zrná, extrudáty, tablety a iné. Takto pripravené katalyzátory podľa vynálezu sa ďalej sušia pri teplote 80 °C–150 °C a kalcinujú pri teplote od 150 °C do 700 °C.

V záujme získať difunkčné katalyzátory je potrebné pred zmiešaním hlinítokremičitanových zložiek A a B zaviesť do týchto zložiek hydrogenačné kovy 6. až 8. periodickej skupiny, ako sú platina, paládium, nikel, kobalt, irídium, rénius, molybdén a pod. a) alebo ich vzájomné zmesi známymi postupmi, ako sú napr. impregnácia alebo iónovýmena. Uvedené hydrogenačné kovy možno zaviesť aj po zmiešaní zložiek A a B, t. j. do zmesi zložiek A a B. Obidvomi postupmi alebo ich vzájomnou kombináciou sa pripravujú katalyzátory vyznačujúce sa vysokou aktivitou a selektivitou.

Posledným krokom pri príprave katalyzátorov podľa vynálezu je redukcia kalcinovaného katalyzátora v prúde vodíka alebo vodík obsahujúceho plynu za účelom prevedenia kovov 8. periodickej skupiny do atomárneho stavu, ktorá sa väčšinou robí priamo v reaktore.

Dvojzložkové difunkčné katalyzátory podľa vynálezu obsahujú hlinítokremičitanové zložky A a B, pričom obsah zložky A v katalyzátorovej zmesi zložiek A a B je od 10 % do 95 % hmot.

a kov alebo zmes kovov 7. a 8. periodickej skupiny v množstve od 0,01 % do 5,0 % hmot. a v prípade prítomnosti kovov 6. periodickej skupiny od 0,5 do 25 % hmot. na celkovú hmotnosť katalyzátora.

Nasledovné 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

Syntetický mordenit dealuminovaný roztokom kyseliny chlorovodíkovej na mólový pomer $24,2 \text{ SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sa podrobil iónovému roztokom $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2]$ tak, aby po vysušení pri 110°C obsahoval 0,6 % hmot. paládia. Materiál SAX so štruktúrne viazaným zinkom sa roztokom octanu amónneho previedol do NH_4 – formy a ďalšou iónovú výmenou roztokom $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ sa do neho zaviedol Pd tak, aby obsahoval 0,8 % hmot. paládia.

Z takto upraveného syntetického mordenitu a materiálu SAX sa pripravila zmes, ktorá sa v suchom stave homogenizovala počas 90 minút a po pridaní demineralizovanej vody za vzniku hustého cesta sa ďalej homogenizovala počas 3 hodín. Extrudáciou a vysušením pri 120°C počas 14 hodín a následnou kalcináciou pri 500°C počas 6 hodín sa pripravil katalyzátor A.

Príklad 2

Syntetický H-mordenit s mólovým pomerom $12,3 \text{ SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sa zmiešal s materiálom SAX so štruktúrne zabudovaným kobaltom, do ktorého iónovýmenným postupom bolo zavedené paládium (0,3 % hmot.) tak, aby zmes obsahovala 70 % hmot. materiálu SAX. Táto zmes po homogenizácii v suchom stave počas 4 hodín sa impregnovala roztokom kyseliny chloroplatičitej tak, aby výsledný katalyzátor obsahoval 0,4 % hmot. platiny. Katalyzátor po extrudácii, sušení a kalcinácii pri 480°C sa označil ako katalyzátor B.

Príklad 3

Syntetický mordenit dealuminovaný roztokom kyseliny chlorovodíkovej na mólový pomer $20 \text{ SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sa zmiešal s materiálom SAX, v štruktúre ktorého je viazaný nikel tak, aby výsledná zmes obsahovala 50 % hmot. syntetického mordenitu. Táto zmes po homogenizácii počas 90 minút sa impregnovala roztokom kyseliny chloroplatičitej tak, aby výsledný katalyzátor obsahoval 0,4 % hmot. platiny. Získaný difunkčný katalyzátor po sušení a kalcinácii pri 520°C sa označil ako katalyzátor C.

Príklad 4

Syntetický mordenit v H-forme sa podrobil iónovému roztokom dusičnanu nikelnatého tak,

aby po vysušení obsahoval 4,2 % hmot. niklu. Z takto upraveného mordenitu a materiálu SAX so štruktúrne viazanou meďou, ktorý bol impregnovaný roztokom H_2PtCl_6 (0,6 % hmot. Pt) sa pripravila zmes, ktorá obsahovala 25 % hmot. materiálu SAX. Táto zmes po homogenizácii za vlhka počas 3 hodín sa extrudovala a získaný katalyzátor po sušení a kalcinácii na vzduchu pri 500°C sa označil ako katalyzátor D.

Príklad 5

Katalytická aktivita difunkčných katalyzátorov podľa vynálezu v procese hydrogenačného krakovania sa sledovala na prietochnej mikroaparátúre bežného typu pri tlaku 0,25 MPa 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 1), katalyzátory podľa vynálezu sa vyznačujú vysokou aktivitou, rovnaká konverzia n-hexánu sa pomocou katalyzátorov podľa vynálezu dosahuje pri nižšej teplote, v produkte je výhodnejší pomer obsahu butánov k obsahu propánu a taktiež aj lepší pomer izobután/n-bután. Tieto výsledky jednoznačne poukazujú na lepšiu aktivitu a tiež aj selektivitu katalyzátorov podľa vynálezu vzhľadom na katalyzátor porovnávací.

Príklad 6

Katalytická aktivita katalyzátorov podľa vynálezu v procese hydroizomerizácie n-hexánu sa skúmala v atmosfére vodíka pri tlaku 0,25 MPa, objemovej priestorovej rýchlosti suroviny $1,0 \text{ h}^{-1}$ a v intervale teplôt $200\text{--}320^\circ\text{C}$. Ako porovnávací katalyzátor slúžil priemyselný izomerizačný katalyzátor Pt/H-mordenit (0,4 % hmot. platiny). Izomerizát sa analyzoval metódou plynovej chromatografie. Ako ukazujú experimentálne výsledky (Tabuľka 2) katalyzátory podľa vynálezu sa vyznačujú vysokou aktivitou a selektivitou, hlavne vzhľadom na produkciu dymetylbutánov, ktoré sú vďaka ich vysokému oktánovému číslu najcennejšími uhľovodíkmi v izomerizáte.

Výbornú hydroizomerizačnú aktivitu a selektivitu katalyzátorov podľa vynálezu najlepšie odzrkadľuje parameter selektívna konverzia na dimeetylbutány, ktorá je 4,5-krát väčšia než na súčasnom priemyselnom izomerizačnom katalyzátore a tiež aj parameter selektívna konverzia na izo- C_5/C_6 , ktorá je u katalyzátorov podľa vynálezu 2,9-krát väčšia než na porovnávacom priemyselnom katalyzátore (viď Tabuľka 2).

Tabuľka 1

218724

Katalyzátor	Podľa vynálezu		Porovnávací Pt/H-mordenit
	katalyzátor A	katalyzátor D	
Teplota °C	330	320	380
Konverzia n-C ₆ % hmot.	97,43	97,88	96,87
Zloženie produktu % hmot.			
propán	42,06	48,71	67,96
i-bután	11,22	18,93	9,58
n-bután	8,38	10,09	8,13
i-pentán	4,17	7,21	2,71
n-pentán	2,02	3,02	1,16
% hmot. propán/% hmot. butány	2,14	1,67	3,83
% hmot. i-bután/% hmot. n-bután	1,34	1,88	1,18
% hmot. i-pentán/% hmot. n-pentán	2,06	2,39	2,34

Tabuľka č. 2

Katalyzátor	Podľa vynálezu		Porovnávací priemyselný Pt/H-mordenit
	katalyzátor B	katalyzátor C	
Teplota °C	260	260	300
Zloženie produktu % hmot.			
metán + etán	0,89	0,70	0,66
propán	1,64	1,66	13,54
i-bután	0,34	1,69	10,23
n-bután	0,74	0,56	3,98
i-pentán	1,23	1,83	5,65
n-pentán	0,87	0,92	1,42
2,2-dimetylbután	8,26	9,62	3,73
2,3-dimetylbután	9,76	10,79	4,74
2-metylpentán	34,41	32,09	21,02
3-metylpentán	19,95	18,68	13,45
n-hexán	20,66	20,49	20,73
metylcyklopentán	0,99	0,73	0,62
benzén	—	—	0,07
cyklohexán	0,26	0,24	0,14
dimetybutány (DMB)	18,02	20,41	8,47
konverzia nC ₆	79,34	79,51	79,27
Selektívna konverzia na DMB ¹⁾	74,25	81,32	17,24
Selektívna konverzia na izo-C ₅ /C ₆ ²⁾	2,98	2,84	0,98

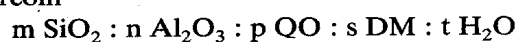
$$1) \text{ Selektívna konverzia na DMB} = \frac{\% \text{ DMB}}{\% (C_1 + C_2 + C_3 + C_4 + nC_6)} \times 100$$

$$2) \text{ Selektívna konverzia na izo-C}_5/\text{C}_6 = \frac{\% (i\text{-C}_6 + i\text{-C}_5 + \text{cyklo C}_6)}{\% (C_1 + C_2 + C_3 + C_4 + nC_5 + nC_6)}$$

PREDMET VYNÁLEZU

1. Dvojzložkový difunkčný katalyzátor pre katalytickú hydrokonverziu uhľovodíkov alebo zmesi uhľovodíkov ako je hydrogenačné krakovanie, hydroizomerizácia, disproporcionácia, dealkylácia, hydrodearomatizácia, katalytické reformovanie, transalkylácia vyznačený tým, že obsahuje hlinitokremičitanovú zložku A v množstve od

10 % do 95 % hmot. a hlinitokremičitanovú zložku B v množstve od 5 % do 90 % hmot. a kovovú zložku v množstve od 0,01 do 25 % hmot, pričom hlinitokremičitanová zložka A je syntetický vrstevnatý hlinitokremičitan so sumárnym empirickým vzorcom



v ktorom znamená

SiO_2 oxid kremičitý,

Al_2O_3 oxid hlinitý,

QO oxid medi a/ alebo berýlia a/ alebo horčíku a/ alebo zinku a/ alebo niklu a/ alebo kobaltu,

D ekvivalent hydroxylového aniónu a/ alebo fluoridového aniónu a/ alebo aniónu kyslíka,

M ekvivalent vymeniteľného kationu vodíka a/ alebo kationu amónia a/ alebo kationu alkalického kovu a/ alebo kationu kovu alkalických zemín,

H_2O vodu,

pričom v mólových 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,

zložka B je mordenit s mólovým pomerom $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ v rozmedzí od 9 : 1 do 80 : 1, ktovová zložka vo forme kovu v atomárnom stave a/ alebo jeho oxidu a/ alebo suflidu je vybraná zo skupiny kovov 6. až 8. periodickej sústavy.

2. Dvojzložkový difunkčný katalyzátor pre katalytickú hydrokonverziu uhľovodíkov podľa bodu

1. vyznačený tým, že kovová zložka katalyzátora je výhodne platina a/ alebo paládium a/ alebo nikel a/ alebo kobalt a/ alebo irídium a/ alebo rénium a/ alebo molybdén, pričom obsah kovovej zložky v katalyzátore v prípade kovov 7. a 8. periodickej skupiny je výhodne od 0,01 % do 5 % hmot. a v prípade kovov 6. periodickej skupiny je výhodne od 0,5 % do 25 % hmot.

3. Spôsob výroby dvojzložkového difunkčného katalyzátora pre katalytickú hydrokonverziu uhľovodíkov podľa bodu 1. a 2. vyznačený tým, že spočíva v homogenizácii hlinitokremičitanových zložiek A a B v suchom stave a/ alebo za vlhka, ďalej v tvarovaní homogenizovanej zmesi zložiek A a B na častice, sušení týchto častíc pri teplote od 70 °C do 150 °C, kalcinácii vysušených častíc pri teplote od 150 °C do 700 °C, s výhodou od 350 °C do 550 °C a tepelného spracovania v prítomnosti vodíka alebo vodík obsahujúceho plynu pri teplote od 200 °C do 650 °C, výhodne od 320 °C do 480 °C, pričom kovová zložka sa zavedie od jednotlivých hlinitokremičitanových zložiek A a B pred ich zmiešaním a/ alebo do zmesi zložiek A a B počas jej homogenizácie a/ alebo po nej, avšak pred tepelným spracovaním prebiehajúcim v prítomnosti vodíka alebo vodík obsahujúceho plynu.