



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

212494

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 15 05 79
(21) (PV 3329-79)

(40) Zveřejněno 31 08 81

(45) Vydáno 15 06 84

(51) Int. Cl.³

C 10 G 45/04
B 01 J 21/12

(75)

Autor vynálezu

VYBÍHAL JAROMÍR ing., NOVÁK VÁCLAV ing. GSc., LITVÍNOV,
GROSSER VOJTĚCH, RUDOLICE, ANTKOWICZ ERICH, SMRŽ ZDENĚK ing., LITVÍNOV

(54) Způsob přípravy katalyzátoru pro hydrogenační zpracování
uhlovodíkových frakcí

Katalyzátory na bázi přírodních aluminosilikátů, obsahující kovy II., IV., VI. a VIII. skupiny periodické soustavy prvků a 5 až 45 % hmot. SiO_2 se připraví spojením bělicí hlínky nebo křemeliny s obsahem nejméně 50 % hmot. SiO_2 , 0,1 až 4 % hmot. Fe_2O_3 , MgO a TiO_2 se suspenzí katalytické hmoty připravené koprecipitací solí těchto kovů a hlinitanu sodného, následujícím propíráním vodou, tvarováním a tepelným zpracováním. Katalytická hmota se výhodně aktivuje přidávkou sloučenin fluoru.

Katalyzátory jsou vhodné pro hydrogenační rafinaci uhlovodíkových frakcí, hydrogenace aromátů nebo olefinických vazeb, hydroizomeraci a hydrogenační štěpení a hydrogenační zpracování mazacích olejů.

Vynález se týká přípravy katalyzátoru pro zpracování uhlovodíkových frakcí z přírodních aluminosilikátů nebo směsí přírodních aluminosilikátů a synteticky připravené katalytické hmoty na bázi aluminu obsahující kovy VI. a VIII. skupiny periodického systému, případně aktivovaných halogeny.

Převážná část katalyzátorů pro hydrogenační zpracování uhlovodíkových frakcí jsou katalyzátory připravené na bázi syntetických aluminosilikátů nebo aktivního kysličníku hlinitého srážením solí hliníku amoniakem nebo roztoků solí hliníku a křemičitanu alkalických srážením kyselinami nebo roztoky solí kovů VI. a VIII. skupiny periodické soustavy. Tak například roztoky alkalického aluminosilikátu se srážejí roztoky síranu hlinitého za přidání amoniaku, čímž se získá aluminosilikát, který se formuje, tepelně zpracuje a sytí roztoky katalytických substancí. Jiný typ katalyzátorů je na bázi syntetických zeolitů nebo molekulových sít, které se připravují v podobě hliníkokřemičitanového skeletu různého krystalografického uspořádání.

Zeolity se syntetizují z roztoků obsahujících alkalické hlinitanu a křemičitanu, popřípadě hlinitanu a křemičitanu žíravých zemin. Zeolitická komponenta se používá v kation- obměnné formě a spojuje se s nosičem a oxidy III. skupiny periodické soustavy. Nevýhodou takto připravených katalyzátorů je technologická náročnost jejich přípravy, zatímco přírodní aluminosilikáty mají podstatně nižší náklady na výrobu a někdy se připravují i jednoduššími postupy.

Bylo nyní zjištěno, že lze pro hydrogenační zpracování uhlovodíků připravit velmi aktivní katalyzátory na bázi přírodních aluminosilikátů, jako jsou například bělicí hlínky používané v rafineriích, nebo křemelina nebo bentonity, kaoliny apod., které buď samotné, nebo ve směsi s aktivním kysličníkem hlinitým, případně katalytickou hmotou připravenou z aluminátu sodného obsahujícího rozpuštěné kovy VI. skupiny periodické soustavy, zejména wolfram nebo molybden, srážením roztokem solí niklu rozpuštěných v kyselinách.

Způsob přípravy katalyzátorů pro hydrogenační zpracování uhlovodíkových frakcí na bázi přírodních aluminosilikátů, obsahujících kovy II., IV., VI. a VIII. skupiny periodické soustavy prvků spočívá v tom, že bělicí hlínka nebo křemelina obsahující nejméně 50 % hmot. SiO_2 , 0,1 až 4 % hmot. Fe_2O_3 , MgO a TiO_2 buď ve směsi, nebo jednotlivě se spojí se suspenzí katalytické hmoty připravené koprecipitací solí těchto kovů a hlinitanu sodného, načež se promývá vodou do odstředění alkálií, suší, rozeleme, tvaruje tabletací nebo extrudací a tepelně zpracuje při 100 až 600 °C. Katalytická hmota se aktivuje přidávkou sloučenin fluoru v množství 0,1 až 10 % F v hotovém katalyzátoru po tepelném zpracování. Hmotnostní poměr přírodního aluminosilikátu nasyceného kovovými substancemi k základní katalytické hmotě připravené koprecipitací se volí tak, že výsledný katalyzátor obsahuje 5 až 45 % hmot. SiO_2 .

Přírodní aluminosilikáty, jako například bělicí hlínky nebo křemelina, mají vysoký obsah SiO_2 , který se pohybuje v rozmezí 50 až 97 % hmot. Je tedy výhodné přidávkou těchto přírodních aluminosilikátů k hydrátu hlinitému nebo katalytické hmotě na bázi hydrátu hlinitého, v němž jsou koprecipitovány katalytické substance jako wolfram, molybden, nikl, nebo kobalt ve formě oxidů apod. vpravit přidávkou těchto přírodních aluminosilikátů vhodné množství SiO_2 . Lze však použít pro přípravu katalyzátoru bělicí hlínky nebo křemeliny samotné a po nasycení katalytickými substancemi, vysušení a rozemletí potom formovat tabletací nebo extrudací. Zvýšení aktivity těchto katalyzátorů lze dosáhnout vpravením do katalyzátoru většího množství kovů VI. a VIII. skupiny periodické soustavy, jako například 20 až 50 % WO_3 nebo MoO_3 a 7 až 20 % NiO nebo 2,5 až 7 % CoO . Dalšího zvýšení aktivity katalyzátoru se dosáhne přidávkou sloučenin fluoru v takovém množství, aby obsah F v tepelně aktivovaném, formovaném katalyzátoru se pohyboval v rozmezí 0,1 až 10 % F. Způsob přípravy těchto katalyzátorů spočívá v tom, že přírodní aluminosilikát, například bělicí hlínka nebo křemelina, obsahující 60 až 95 % SiO_2 3 až 25 % Al_2O_3 , 0,1 až 5 % Fe_2O_3 , MgO , CaO , TiO a s nízkým obsahem alkálií pod 1 % Na_2O se buď nejdříve propere anorganickou nebo organickou

kyselinou a vpdou, aby se snížil obsah alkálií, případně Fe_2O_3 , MgO a CaO , nebo se při nízkém obsahu alkálií použije bělicí hlínky nebo křemeliny v práškové formě bez větší předúpravy. Takto upravená bělicí hlínka nebo křemelina se nasatí katalytickými substancemi, tj. kyselinou wolframovou nebo wolframanem amonným nebo molybdenanem amonným a okyselenými roztoky solí niklu, jako uhličitanu, dusičnanu, síranu, octanu, mravenčanu apod.

Spojení bělicí hlínky nebo křemeliny s katalytickými substancemi lze provést v práškovém stavu, nebo ve formě suspenze nebo roztoku kovů VI. a VIII. skupiny, nebo koprecipitací roztoků, nebo přidáním roztoků nebo suspenze těchto kovů k hmotě v hnětáku a homogenizací, čímž se vytvoří těsto, které se potom suší při 100 až 120 °C, mele na vhodné zrnění a tabletuje nebo protlačuje v extruderu do nudlí. Lze však takto připravenou bělicí hlínku nebo křemelinu, spojenou s katalytickými substancemi v práškovém stavu smísit ve vhodném poměru, např. 1:5 nebo až 1:1 a podobně, s katalytickou hmotou připravenou srážením například aluminátu sodného obsahujícího WO_3 nebo MoO_3 s okyselenými roztoky solí niklu, dokoňalým promytím zbavenou alkálií pod 0,05 % Na_2O , načež vysušenou a rozemletou ve směsi formovat. Obě hmoty se v práškovém stavu ve vhodném poměru homogenizují a za přídavku stearátu hlinitého tabletují nebo formují extrudací do nudlí. Formovaný katalyzátor se tepelně zpracuje při 100 až 600 °C.

Bělicí hlínku nebo křemelinu lze spojit s katalytickými substancemi se základní katalytickou hmotou připravenou srážením podle uvedeného postupu v jednom stupni bez předchozího sušení v hnětáku a vzniklé hutné těsto hned formovat extrudací do nudlí, nebo potom vysušit a tabletovat dodatečně. Lze tedy buď odděleně připravit bělicí hlínku, nebo křemelinu nasycenou roztoky solí kovů VI. a/nebo VIII. skupiny, vysušit, rozemlít a samotnou formovat tabletací nebo extrudací, nebo smísit ve vhodném hmotovém poměru se základní katalytickou hmotou připravenou koprecipitací aluminátu sodného a roztoků kovů VI. a/nebo VIII. skupiny, nebo v hnětáku nebo v jiném homogenizéru připravit z obou složek těsto, které se po peptizaci kyselinami formuje extrudací do nudlí. Aktivaci katalyzátoru sloučeninami fluoru, jako například kyselina HF , NH_4F nebo AlF_3 apod. lze provést v některém z mezistupňů přípravy katalyzátoru, jako například přidat sloučeninu fluoru k bělicí hlínce nebo křemelíně při jejím spojení s katalytickými substancemi, nebo přidat přímo do roztoků při srážení, nebo v práškové formě při tabletaci, nebo do hnětáku při přípravě hmoty pro extrudaci apod. Množství jednotlivých sloučenin fluoru je třeba volit tak, aby hotový katalyzátor po tepelném zpracování obsahoval 0,1 až 10 % F.

P ř í k l a d 1

4 kg bělicí hlínky složení: SiO_2 69,50 % hmot., Al_2O_3 18,30, Na_2O 0,56, K_2O 0,40, MgO 3,25, CaO 0,47, Fe_2O_3 2,69, zbytek H_2O , bylo spojeno se suspenzí připravenou v hnětáku z 1 kg práškového molybdenanu amonného, 1 kg dusičnanu nikelnatého a 1,5 litru vody. Prohnětením vzniklo tvárné těsto, které bylo sušeno při 100 až 120 °C po dobu asi 24 hod. a potom rozemleto na jemný prášek.

Základní katalytická hmota byla připravena takto: v 1,5 litru cca 40% NaOH bylo rozpuštěno 200 g molybdenanu amonného, načež bylo přidáno 400 g hydrátu hlinitého s obsahem asi 60 % hmot. Al_2O_3 , zahřáto k varu a roztok nechán vyčerit 24 hod. Druhý roztok byl připraven rozpuštěním 140 g uhličitanu nikelnatého v 300 ml HNO_3 50% a 200 ml vody, roztok obsahoval 45 g/l NiO . Oba roztoky byly sráženy v poměru 1:1 při pH 7,2 a teplotě 40 až 50 °C. Suspenze byla filtrována, promyta vodou, sušena a rozemleta. Z takto připravených obou složek byl připraven katalyzátor "A" tím, že bělicí hlínka nasycená katalytickými substancemi a vysušená byla smíchána se základní katalytickou hmotou v poměru 2:8, dokonale homogenizována a za přídavku steáranu hlinitého tabletována do tablet rozměru 5 x 5 mm, potom tepelně zpracována při 100 až 550 °C.

Hotový katalyzátor měl toto složení: sypná hmotnost 790 g/l, MoO_3 20,1 % hmot. NiO

10,2 SiO₂ 12,5, Na₂O 0,16, Fe₂O₃ 0,47, MgO 0,57, CaO 0,18, Al₂O₃ zbytek. Katalyzátor "B" byl připraven z druhé části smícháním obou složek, tj. z bělicí hlínky nasycené katalytickými substancemi a vysušené se základní hmotou v poměru 1:1, směs byla na jemno namletá a peptizována v hnětáku za přidání kyseliny dusičné HNO₃ a fluorovodíkové HF až vzniklo těsto hutné konzistence, které bylo potom protlačováno do nudlí průměru 3 mm, tyto sušeny při 100 až 120 °C a potom tepelně zpracovány při 100 až 550 °C. Hotový katalyzátor měl tyto hodnoty: sypaná hmotnost 850 g/l, MoO₃ 24,5, NiO 11,0, SiO₂ 20,5, Na₂O 0,20, Fe₂O₃ 0,58, MgO 0,80, CaO 0,22 % hmot., Al₂O₃ zbytek.

P ř í k l a d 2

Bělicí hlínka, jejíž složení je uvedeno v příkladu 1, byla samotná použita pro přípravu katalyzátoru. Do hnětáku bylo dáno 500 g práškové kyseliny wolframové a 200 ml NH₄OH 26%, směs byla homogenizována až vznikl wolframan amonný, poté bylo přidáno 500 g dusičnanu nikelnatého a znovu rozmícháno, až vznikla řídká suspenze, potom bylo přidáno 1 000 g bělicí hlínky práškové, obsah hnětáku prohněten a vzniklá tvárná hmota protlačována do nudlí, které byly sušeny a tepelně zpracovány při 100 až 600 °C. Hotový katalyzátor měl toto složení: sypaná hmotnost 870 g/l, WO₃ 29,8, NiO 10,0 SiO₂ 44,2, Na₂O 0,3, MgO 0,8, CaO 0,2, Fe₂O₃ 0,9, F 1,0, Al₂O₃ zbytek.

P ř í k l a d 3

1 000 g křemeliny práškové v navlhčeném stavu s obsahem vody kolem 50 % hmot. o složení: 52,20 % SiO₂, 2,10 % Al₂O₃, 0,10 Na₂O, 0,10 K₂O, 0,20 CaO, 0,50 MgO, 1,9 Fe₂O₃, 0,40 TiO₂, 42,5 % H₂O, bylo v hnětáku promícháno se suspenzí připravenou z 500 g kyseliny wolframové, 200 ml NH₄OH 26% a 500 g dusičnanu nikelnatého za přidavku 100 ml CH₃COOH. Prohnětením vzniklo asi za 1 hod těsto řídkší konzistence, které bylo sušeno při 100 až 120 °C po dobu asi 24 hod, potom rozemleto na jemný prášek a rozděleno na dvě části. Z první části byl připraven katalyzátor "A" tak, že rozemletá prášková křemelina nasycená katalytickými substancemi byla smíchána se sušenou základní katalytickou hmotou připravenou z aluminátu sodného obsahujícího rozpuštěnou kyselinou H₂WO₄ srážením roztokem dusičnanu nikelnatého, promytím vodou zbavená alkálií, vysušená a rozemletá. Směs z těchto dvou složek byla připravena v poměru 3:7. K této směsi bylo přidáno 1,5 % stearátu hlinitého a tabletováno do tablet 5 x 5 mm, potom tepelně zpracováno při 100 až 600 °C. Připravený katalyzátor měl tyto hodnoty: sypaná hmotnost 770 g/l, WO₃ 31 % hmot. NiO 11, SiO₂ 12, Na₂O 0,05, K₂O 0,05, CaO 0,10, MgO 0,40, Fe₂O₃ 0,50, TiO 0,10, Al₂O₃ zbytek.

Z druhé části byl připraven katalyzátor "B" smícháním práškové jemně rozemleté křemeliny, nasycené katalytickými substancemi, smícháním se základní katalytickou hmotou v poměru 1:1 a v hnětáku bylo připraveno z této směsi těsto za přidání kyseliny dusičné HNO₃ a fluoridu hlinitého, které bylo protlačováno v extruderu do nudlí. Podmínky pro přípravu těsta pro extrudaci byly tyto:

křemelina nasycená katalyt. substancemi, prášková	500 g
základní katalyt. hmota	500 g
HNO ₃ 50%	150 ml
AlF ₃ práškový	20 g
H ₂ O	300 ml
doba hnětení	1 hod

Nudle byly sušeny při 100 až 120 °C a žíhány při 100 až 600 °C. Hotový katalyzátor měl tyto hodnoty: sypná hmotnost 770 g/l, WO_3 32 % hmot., NiO 11,5 % hmot., SiO_2 21,5 % hmot., Na_2O 0,07 % hmot., K_2O 0,08 % hmot., CaO 0,10 % hmot., MgO 0,65 % hmot., Fe_2O_3 1,5 % hmot., TiO_2 0,60 % hmot., Al_2O_3 zbytek.

Tyto katalyzátory, připravené podle uvedených postupů, jsou vhodné pro hydrogenační zpracování uhlovodíkových frakcí, jako například pro hydrogenační rafinaci uhlovodíkových frakcí obsahujících S-, O-, N- sloučeniny, pro hydrogenaci aromátů nebo olefinů a diolefinů, pro hydroizomeraci uhlovodíků, pro hydrogenační štěpení vakuových destilátů nebo jiných uhlovodíkových frakcí různého destilačního rozmezí, pro hydrogenační zpracování mazacích olejů apod.

PŘEDMĚT VÝNĚZU

1. Způsob přípravy katalyzátorů pro hydrogenační zpracování uhlovodíkových frakcí na bázi přírodních aluminosilikátů, obsahujících kovy II., IV., VI. a VIII. skupiny periodické soustavy prvků, vyznačený tím, že bělicí hlinka nebo křemelina obsahující nejméně 50 % hmot. SiO_2 , 0,1 až 4 % hmot. Fe_2O_3 , MgO a TiO_2 buď jednotlivé, nebo ve směsi se spojí se suspenzí katalytické hmoty připravené koprecipitací solí těchto kovů a hlinitanu sodného, načež se promývá vodou do odstranění alkálií, suší, rozemele, tvaruje tabletací nebo extrudací a tepelně zpracuje při 100 až 600 °C.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že katalytická hmota se aktivuje přidavkem sloučenin fluoru v množství 0,1 až 10 % hmot. F v hotovém katalyzátoru po tepelném zpracování.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že hmotnostní poměr přírodního aluminosilikátu nasyceného kovovými substancemi k základní katalytické hmotě připravené koprecipitací je volen tak, že výsledný katalyzátor obsahuje 5 až 45 % hmot. SiO_2 .