



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

207938

(11)

B1

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 03 10 79
(21) PV 6682 - 79

(51) Int. Cl.³ B 01 J 37/00
//C 10 G 47/00

(40) Zveřejněno 28 11 80
(45) Vydáno 02 08 83

(75)

Autor vynálezu VYBÍHAL JAROMÍR ing.,
NOVÁK VÁCLAV ing. CSc.,
ANTKOWICZ ERICH, LITVÍNOV,
GROSSER VOJTĚCH, MOST
a SMRŽ ZDENĚK ing., LITVÍNOV

(54) Způsob přípravy katalyzátoru pro zpracování uhlovodíků

Vynález se týká způsobu přípravy katalyzátorů pro zpracování uhlovodíků a jejich frakcí koprecipitací solí hliníku obsahujících rozpuštěné nebo jemně dispergované kovy VIII., případně IV. a/nebo VII. skupiny periodické soustavy, s amoniakálními roztoky kovů VI. skupiny periodické soustavy. Katalytická hmota se může aktivovat sloučeninami fluoru.

Katalyzátor je určen zejména pro zpracování středních vakuových destilátů na surovinu pro mazací oleje.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy katalyzátoru pro zpracování uhlovodíků spočívající v koprecipitaci roztoků solí hliníku obsahujících rozpuštěné nebo jemně dispergované kovy VIII. případně IV. a/nebo VII. skupiny periodické soustavy, s amoniakálními roztoky kovů VI. skupiny periodické soustavy.

Převážná část katalyzátorů pro zpracování uhlovodíků se připravuje na bázi aluminu nebo aluminosilikátů jako nosiče, na který se nanesou aktivní kovové substance.

Principiálně se tedy nejprve připraví nosič katalyzátoru, t. j. aktivní kysličník hlinitý nebo aluminosilikát srážením roztoků solí hliníku amoniakem nebo křemičitanem alkalickým a takto získaný nosič po vyprání doprovodných složek jako chloridů, dusičnanů, síranů, popřípadě alkalii a pod. před nebo po tepelném zpracování se spojí s katalytickými substancemi, nebo se nejdříve suší, mele a formuje a žihá na vhodnou teplotu a pak se s katalytickými substancemi a znovu se tepelně zpracuje.

Tento postup však vyžaduje tepelné zpracování před a po nasycení katalytickými substancemi, což celý proces prodlužuje a klade zvýšené energetické nároky při tepelném zpracování katalyzátoru. Je také známo, že použije-li se jako výchozí složky pro přípravu katalyzátoru aluminátu sodného, v němž jsou rozpuštěny katalytické substance, lze koprecipitací kyselými roztoky solí katalytických kovů vpravit do katalyzátoru katalytické substance hned při srážení, čímž odpadá dodatečné sycení nosiče a náročné, případně dvojnásobné tepelné zpracování.

Tento postup je však náročný na dokonalé vypírání alkalii z katalyzátoru, zejména pod 0,05 % hmot. Na_2O . Především při přípravě katalyzátorů na bázi aluminosilikátů nebo katalyzátorů s vysokým obsahem katalytických substancí, připravených koprecipitací výchozích roztoků obsahujících rozpuštěné kovové substance, stává se dokonalé vyprání alkalii velmi náročným, klade zvýšené požadavky na spotřebu prací vody a kromě toho celý proces přípravy katalyzátoru se prodlužuje.

Bylo však nyní zjištěno, že tyto nevýhody je možno eliminovat a připravit katalyzátory na bázi aluminu nebo aluminosilikátu s nízkým i vysokým obsahem katalytických substancí a se zvýšenou katalytickou aktivitou a velmi nízkým obsahem alkalii nebo prakticky prostě alkalii, použije-li se pro přípravu katalyzátoru způsobu spočívajícího v koprecipitaci kyselých roztoků solí hlinitých, v nichž jsou rozpuštěny nebo jemně dispergovány kovy VIII. případně IV. a/nebo VII. skupiny periodické soustavy s amoniakálními roztoky kovů VI. skupiny periodické soustavy.

Způsob přípravy katalyzátoru pro zpracování uhlovodíkových frakcí na bázi aluminu nebo aluminosilikátu koprecipitací roztoků solí hlinitých s roztoky kovů VI. a VIII. skupiny periodické soustavy spočívá podle vynálezu v tom, že vodný roztok normálního nebo bazického chloridu, síranu nebo dusičnanu hlinitého buď samotný nebo obsahující rozpuštěné kovy VIII. skupiny periodické soustavy, případně ještě dispergovaný vodný roztok silikaselů, se sráží roztokem hydroxidu amonného, případně amoniakálním roztokem kovů VI. a/nebo VIII. skupiny periodické soustavy, přičemž pH vzniklé suspenze se pohybuje v rozmezí 6,5 až 7,5,

načež se suspenze filtruje, promývá vodou, suší, formuje a tepelně zpracuje, případně aktivuje. Katalytická hmota se výhodně aktivuje sloučeninami fluoru v množství 0,1 až 10 % hmot. přidáním při srážení nebo v jiném mezistadiu přípravy katalyzátoru.

Použije-li se pro přípravu těchto katalyzátorů na bázi aluminy nebo aluminosilikátů jako výchozích složek roztoků prakticky prostých alkalií, lze spotřebu prací vody snížit, zkrátit celý proces přípravy katalyzátoru a získat katalyzátory s velmi nízkým obsahem alkalií nebo prakticky prosté alkalií a se zvýšenou isomerační, hydrokrakovací i hydrogenační aktivitou.

Dále bylo zjištěno, že lze za použití vhodných pracovních podmínek koprecipitací kyselých roztoků solí hlinitých, jako např. normálního nebo bazického chloridu hlinitého nebo dusičnanu hlinitého nebo síranu hlinitého, v nichž jsou rozpuštěny kovy VIII. skupiny periodické soustavy, jako chlorid nikelnatý, uhličitán nikelnatý, dusičnan nikelnatý, síran nikelnatý, octan nebo mravenčan nikelnatý nebo dusičnan nebo síran kobaltnatý apod., srážením s vodnými roztoky hydroxidu amonného NH_4OH nebo kovů VI. skupiny periodické soustavy, případně jejich amoniakálních roztoků, zejména pak molybdenanu nebo wolframanu amonného, připravit katalyzátory se zvýšenou katalytickou aktivitou a tak celý postup přípravy podstatně zjednodušit.

Pro srážení lze použít také např. roztoku mravenčanu nikelnatého rozpuštěného ve vodném roztoku NH_4OH , nebo práškové kyseliny wolframové rozpuštěné ve vodném roztoku NH_4OH apod. Je však možno v roztocích solí hlinitých, v nichž jsou rozpuštěny kovy VIII. skupiny periodické soustavy dispergovat ještě SiO_2 ve formě silikasolu prakticky prostého alkalií, případně s velmi nízkým obsahem alkalií, pohybujících se v desetinách procenta, čímž vznikne mléčně opalizující disperze kompaktních inertních částic SiO_2 o velikosti cca 10 až 20 nm.

Kovy VIII. skupiny periodické soustavy lze však rozpustit i v amoniakálním roztoku současně s kovy VI. skupiny periodického systému, jako např. s molybdenanem nebo wolframanem amonným se rozpustí mravenčan nikelnatý nebo jiná sloučenina niklu nebo kobaltu, čímž vznikne komplexní amoniakální roztok kovů VI. a VIII. skupiny periodické soustavy, který se použije pro srážení roztoků solí hlinitých, jako např. normálního nebo bazického chloridu, dusičnanu, síranu, octanu hlinitého buď samotného nebo v němž jsou rozpuštěny ještě kovy VIII. skupiny periodické soustavy, případně dispergován silikasol.

Výhodou tohoto postupu je podstatné zjednodušení a zkrácení celé technologie přípravy katalyzátorů na bázi aluminy nebo aluminosilikátů a získání velmi aktivních katalyzátorů vyznačujících se zvýšenou aciditou.

Jako výchozí soli hlinité lze použít roztoky normálního nebo bazického chloridu hlinitého, připravené rozpouštěním $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nebo bezvodého chloridu hlinitého AlCl_3 ve vodě, nebo rozpouštěním kovového hliníku ve zředěné kyselině chlorovodíkové HCl .

Lze použít roztoků bazických chloridů hlinitých obecné formule $\text{Al}_2(\text{OH})_{6-n}\text{Cl}_n$, kde $n=1$ až 5, výhodně 1 až 2. Lze také použít vodného roztoku chloridu hlinitého, odpadajícího

při výrobě etylbenzenu alkylací benzenu etylenem ve formě prací vody, získané vypráním katalytického komplexu z produktu alkylace, v níž může být zakonzentrován AlCl_3 na 30 % i více. Je dále možno použít chloridu hlinitého odpadajícího z procesu izomerace nebo jiné výroby, při níž buď jako katalyzátor, nebo vedlejší produkt odpadá chlorid hlinitý.

Při použití bezvodého chloridu hlinitého a jeho rozpouštěním ve vodě lze připravit roztoky obsahující např. 10 až 40 % AlCl_3 , t. j. cca 30 až 150 g/l Al_2O_3 .

Jinou výchozí surovinou může být vodný roztok normálního nebo bazického dusičnanu hlinitého, připravený rozpouštěním $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ve vodě, nebo rozpouštěním kovového hliníku ve zředěné kyselině dusičné, čímž se získá roztok bazického dusičnanu hlinitého s obsahem 100 až 250 g/l Al_2O_3 .

Další výchozí surovinou může být vodný roztok normálního nebo bazického síranu hlinitého, případně octanu hlinitého apod. Uvedené roztoky solí hlinitých lze výhodně srážet vodným roztokem hydroxidu amonného nebo roztoky molybdenanu nebo wolframanu amonného, případně obsahujícími ještě rozpuštěné sloučeniny niklu nebo kobaltu jako komplexní sloučeniny.

Tyto komplexní roztoky se srážejí s roztoky solí hlinitých buď samotných nebo s obsahem kovů VIII. a/nebo VI. skupiny periodické soustavy.

Pokud je třeba připravit katalyzátory obsahující ještě SiO_2 , lze přidat k roztokům solí hlinitých samotným nebo obsahujícím rozpuštěné katalytické substance výhodně silikasol. Silikasol je vodná disperze, mléčně opalisujícího zbarvení, kompaktních inertních částic SiO_2 velikosti 10 až 20 nm, viskozity 3,5 až 5 mPa.s, měrné hmotnosti kolem 1200 kg/m³ při 20 °C. Tekutá stabilita silikasu je zajištěna malým přídatkem amoniaku, popřípadě aminů, kyselin nebo alkalií apod., případně je ještě chráněna nemrznoucí úpravou přídatkem glykolů apod.

Vlastní koprecipitaci uvedených roztoků lze provést při teplotě 20 až 80 °C, pH 6,5 až 7,5, výhodně 6,8 až 7,1, přičemž poměr jednotlivých výchozích složek a rychlost srážení je třeba volit tak, aby hotový katalyzátor obsahoval požadované množství jednotlivých složek. Tímto způsobem lze připravit také katalyzátory na bázi pouze aluminu, obsahující 10 až 50 % hmot. kovů VI. skupiny periodické soustavy, zejména jako MoO_3 a/nebo WO_3 buď samotné na alumině nebo aluminosilikátu, nebo s 5 až 50 % hmot. kovů VIII. skupiny periodické soustavy, zejména niklu nebo kobaltu. Tímto postupem lze připravit katalyzátory na bázi aluminu nebo aluminosilikátu obsahující jen 5 až 50 % niklu.

Aktivita těchto katalyzátorů může být ještě zvýšena přídatkem halogenů, zejména fluoru, v množství 0,1 až 10 % hmot. jako F, výhodně 1 až 3 % F v hotovém katalyzátoru. Sloučeniny fluoru lze do katalyzátoru přidat ve formě HF , NH_4F , AlF_3 , H_2SiF_6 , případně jiných anorganických nebo organických sloučenin fluoru. Přidání fluoru do katalyzátoru může se provést buď přímo do výchozích roztoků pro srážení, nebo do suspenze vzniklé vysrážením roztoků, nebo po vyprání vodou k vlhkému kalorisovému koláči, nebo v práškovém stavu při tabletaci, nebo do hnětáku při přípravě hmoty pro extrudaci apod. Vlastní postup přípravy spočívá v tom, že vzájemným srážením uvedených roztoků vzniklá suspenze se sfiltruje, pro-

mývá se pak kondenzátem od doprovodných iontů jako Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ apod. Takto promytý a odsátý vlhký koláč katalytické hmoty se suší, rozele a formuje buď tabletací nebo extrudací a formované částice se tepelně zpracují při teplotě 100 až 600 °C.

Takto připravený katalyzátor je vhodný pro zpracování uhlovodíků, zejména pro zpracování středních vakuových destilátů destilačního rozmezí 365 až 570 °C na eurovinu pro mazací oleje s vysokým viskozitním indexem, dále pak lze použít tyto katalyzátory pro hydrogenační rafinaci uhlovodíkových frakcí obsahujících S-, O-, N-sloučeniny, pro hydrogenační zpracování pyrolýzních benzínů, pro selektivní hydrogenaci olefinů, popřípadě diolefinů nebo aromátů, pro isomeraci uhlovodíků nebo jejich hydrokrakování, dále pro alkylaci, dehydrogenaci, dealkylaci, hydrataci, disproportionaci, polymeraci nebo dehydrataci apod.

Příklad 1

V 1 litru bazického chloridu hlinitého připraveného rozpouštěním bezvodého chloridu hlinitého ve vodě a obsahujícího asi 100 g/l Al_2O_3 bylo rozpuštěno 180 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a pak ještě rozmícháno 220 g cca 30 % silikasolu, čímž vznikla mléčně opalizující disperze, která byla srážena amoniakálním roztokem připraveným rozpouštěním 150 g molybdenanu amonného ve zředěném roztoku NH_4OH . Srážení probíhalo při teplotě asi 30 °C a pH 6,9. Vzniklá suspenze byla zfiltrována a pak promývána asi 25 l destilované vody a získaný vlhký koláč po dokonalejším odsátí vody byl sušen, rozemlet a tabletován do tablet velikosti 5 x 5 mm, které byly tepelně aktivovány při 500 až 550 °C po dobu asi 4 hodin.

Hotový katalyzátor měl tyto hodnoty: sypná hmota 800 g/l, MoO_3 30,3 % hmot., NiO 9,9 %, SiO_2 20,0 %, Na_2O 0,03 %, K_2O 0,0, ztráta žiháním 5,5 % hmot., zbytek Al_2O_3 .

Příklad 2

V 1 litru roztoku chloridu hlinitého, připraveného z bezvodého AlCl_3 odpadajícího při výrobě etylbenzenu z vyprání produktu alkylace vodou a zakoncentrováním vypírání vody cirkulací na 120 g/l Al_2O_3 bylo rozpuštěno 220 g 30 % silikasolu a roztok byl upraven přidávkou 50 ml 50 % HNO_3 .

Druhý roztok byl připraven rozpouštěním 120 g práškové kyseliny wolframové ve 400 ml asi 26 % NH_4OH a 500 ml vody.

Oba roztoky byly pak vzájemně vysráženy při pH 7,0 a teplotě 40 °C. Vzniklá suspenze byla zfiltrována a promyta destilovanou vodou asi 40 °C teplou. Vlhký koláč byl sušen při 100 až 120 °C po dobu asi 24 hodin, pak rozemlet, tabletován do tablet velikosti 5 x 5 mm, které byly tepelně zpracovány při teplotě 500 až 600 °C po dobu asi 4 hodin. Hotový katalyzátor měl tyto hodnoty: sypná hmota 770 g/l, WO_3 31,3 % hmot., NiO 10,5 %, SiO_2 19,6 %, Na_2O 0,01, K_2O 0,0, ztráta žiháním 6,7 %, zbytek Al_2O_3 .

Příklad 3

Zásobní roztok dusičnanu hlinitého byl připraven rozpouštěním kovového hliníku v cca

15 % kyselině dusičné HNO_3 . V 1 litru tohoto roztoku obsahujícího 170 g/l Al_2O_3 bylo rozpuštěno 200 g dusičnanu nikelnatého a dispergováno 300 g asi 30 % silikasolu, prakticky prostého alkalii (s obsahem 0,2 % Na_2O).

Druhý roztok byl připraven rozpuštěním 200 g práškové kyseliny wolframové v 26 % NH_4OH .

Srážení obou roztoků bylo provedeno při teplotě 40 °C a pH 6,9. Vzniklá suspenze byla po asi 24 hodin etárnutí zfiltrována, promývána asi 5x10 litry destilované vody a získaný vlhký koláč byl pak sušen, rozemlet, tabletován do tablet velikosti 5x5 mm, které byly tepelně zpracovány při 500 až 600 °C. Hotový katalyzátor měl tyto hodnoty: WO_3 35 % hmot., NiO 10,0, SiO_2 20,0, Na_2O 0,01 % hmot., K_2O 0,0, ztráta žiháním 7,0, zbytek Al_2O_3 .

Příklad 4

V 1 litru vodného roztoku síranu hlinitého, připraveného rozpouštěním průmyslově vyráběného kusového $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, obsahujícího 100 g/l Al_2O_3 bylo rozpuštěno 150 g dusičnanu nikelnatého a dispergováno 200 g asi 30 % vodného roztoku silikasolu.

Druhý roztok byl připraven rozpuštěním 140 g práškové kyseliny wolframové v cca 26 % NH_4OH .

Oba roztoky byly vysráženy při pH 6,9 a teplotě 45 °C a vzniklá suspenze nechána stát do rána asi 16 hodin, pak zfiltrována a promývána destilovanou vodou až do negativní reakce na ionty SO_4 . Vzniklý koláč byl sušen, rozemlet a tabletován do tablet 5x5 mm a tyto žihány při teplotě 500 až 600 °C. Hotový katalyzátor měl tyto hodnoty: WO_3 34 % hmot., NiO 12 %, SiO_2 19 %, Na_2O 0,01, K_2O 0,0 % hmot., ztráta žiháním 6,5 %, zbytek Al_2O_3 .

Příklad 5

V 1 litru roztoku chloridu hlinitého, připraveného z AlCl_3 odpadajícího při výrobě etylbenzenu vypíráním produktu alkylace vodou, a obsahem 110 g/l Al_2O_3 bylo rozpuštěno 20 g dusičnanu kobaltnatého. Druhý roztok byl připraven rozpuštěním 25 g molybdenanu amonného ve zředěném asi 26 % roztoku NH_4OH a naředěn vodou.

Oba roztoky byly sráženy za teploty 40 až 50 °C a pH 7,0 a vzniklá suspenze zfiltrována a promývána vodou až do negativní reakce na chloridy. Vlhký koláč byl sušen, rozemlet a tabletován do tablet 5x5 mm, které byly žihány při 500 °C. Hotový katalyzátor měl tyto hodnoty: MoO_3 13,0 % hmot., CoO 3,0 % hmot., Na_2O 0,01, K_2O 0,0 % hmot.; zbytek Al_2O_3 .

Příklad 6

V 1 litru roztoku chloridu hlinitého, odpadajícího při výrobě etylbenzenu z vypírky katalytického komplexu AlCl_3 vodou z produktu alkylace, a obsahem 100 g/l Al_2O_3 bylo rozpuštěno 150 g dusičnanu nikelnatého. Druhý roztok byl připraven rozpuštěním 120 g práškové kyseliny wolframové v amoniaku cca 26 %.

Oba roztoky byly sráženy za pH 6,9 a teploty 40 až 50 °C. Při srážení bylo přidáno 10 g AlF_3 hydrátu a 5 g H_2SiF_6 . Vzniklá suspenze byla zfiltrována, proprána destilovanou vodou a vzniklý vlhký koláč byl sušen, rozemlet a tabletován do tablet 5x5 mm, které byly tepelně zpracovány při teplotě 500 až 600 °C. Hotový katalyzátor obsahoval: WO_3 35 % hmot., NiO 14 % hmot., F 2 % hmot., Na_2O 0,01, K_2O 0,0, SiO_2 0,2 % hmot., ztráta žiháním 7,0 %, zbytek tvořil Al_2O_3 .

Příklad 7

Prvý roztok byl připraven rozpuštěním 120 g práškové H_2WO_4 a 100 g uhličitanu nikelnatého v cca 26 % NH_4OH .

Druhý roztok byl připraven rozpuštěním 400 g bezvodého AlCl_3 pozvolna ve vodě, takže roztok obsahoval kolem 150 g/l Al_2O_3 . V tomto roztoku bylo dispergováno 200 g silikasolu 30 %.

Oba roztoky byly vysráženy při pH 7,0 a teplotě 40 až 50 °C. Vzniklá suspenze byla zfiltrována, promyta vodou, sušena, rozemleta a tabletována. Tablety 5x5 mm žihány na 500 až 600 °C. Hotový katalyzátor měl tyto hodnoty: WO_3 31 % hmot., NiO 10 % hmot., SiO_2 17 % hmot., Na_2O 0,01 % hmot., K_2O 0,0 % hmot., ztráta žiháním 6,5 %, zbytek Al_2O_3 .

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy katalyzátoru pro zpracování uhlovodíkových frakcí na bázi aluminu nebo aluminosilikátu koprecipitací roztoků solí hlinitých s roztoky kovů VI. a VIII. skupiny periodické soustavy vyznačený tím, že vodný roztok normálního nebo bazického chloridu, síranu nebo dusičnanu hlinitého buď samotný nebo obsahující rozpuštěné kovy VIII. skupiny periodické soustavy, případně ještě dispergovaný vodný roztok silikasolu, se sráží roztokem hydroxidu amonného, nebo amoniakálním roztokem kovů VI. a/nebo VIII. skupiny periodické soustavy, přičemž koncentrace a průtoková rychlost jsou voleny tak, že pH vzniklé suspenze se pohybuje v rozmezí 6,5 až 7,5, načež se suspenze filtruje, promývá vodou, suší, formuje a tepelně zpracuje na katalyzátor, případně aktivuje.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že katalytická hmota se aktivuje sloučeninami fluoru v množství 0,1 až 10 % hmot. přidáním přímo při srážení nebo v jiném stadiu přípravy katalyzátoru.