



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

227 637

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 08 10 82
(21) PV 7191-82

(51) Int. Cl.
B 01 J 29/12

(40) Zverejnené 29 07 83
(45) Vydané 01 09 85

(75)
Autor vynálezu

SMIEŠKOVÁ AGATA ing., UHLÍKOVÁ MILADA ing.,
MATĚJČEK JOSEF ing.CSc., MAŤAS MICHAL ing.DrSc.,
HUDEC PAVOL ing.CSc.,
ŠPANÍK VILIAM ing.,
ŠEBÍK RUDOLF ing.CSc., BRATISLAVA

(54)

Katalyzátor na hydrogenáciu aromatických
uhľovodíkov v kvapalných ropných frakciách
a spôsob jeho prípravy

Cieľom vynálezu je príprava vysoko-aktívneho katalyzátora, ktorého použitie umožňuje sa vyhnúť vysokým tlakom a teplotám pri hydrogenácii aromatických uhľovodíkov v kvapalných ropných frakciách obsahujúcich síru.

Podľa vynálezu sa katalyzátor pripravuje zo zeolitu typu faujasit s obsahom maximálne 5 % hmotnostných Na_2O , na ktorý sa nanesie maximálne 10 % hmotnostných jedného alebo zmesi kyslíčnikov prvkov vzácnych zemín iónovou výmenou a ušľachtilý kov alebo zmes ušľachtilých kovov VIII. skupiny periodickej sústavy iónovou výmenou alebo impregnáciou.

Katalyzátor sa mieša s pojivom v množstve 30 až 70 % hmotnostných, formuje sa a kalcínuje v atmosfére vlastných rozkladných produktov pri teplotách nad 550°C v roznych štádiách jeho prípravy.

Kalcinácia v atmosfére vlastných rozkladných produktov pri teplotách nad 550°C zabezpečuje stabilitu kryštalickej mriežky zeolitickej zložky v podmienkach tepelnej úpravy v oxidačnej a redukčnej atmosfére pri teplotách nad 500°C , resp. pri extrémnych podmienkach jeho regenerácie.

Vynález sa týka katalyzátora na hydrogenáciu aromatických uhľovodíkov v kvapalných ropných frakciách, predovšetkým v stredných ropných frakciách a spôsobu jeho prípravy. Katalyzátor sa skladá z faujesitu, kysličníka alebo zmesi kysličníkov prvkov vzácnych zemín, minimálne jedného ušľachtilého kovu VIII. skupiny periodickej sústavy prvkov a spájadla. Počas prípravy sa kalcinuje v atmosfére vlastných plyných rozkladných produktov pri teplotách v oblasti nad 550 °C. Pripravuje sa postupnou výmenou sodíkových iónov za amónne, amónnych a sodíkových za ióny prvkov vzácnych zemín a za ióny ušľachtilého kovu, alebo impregnovaním nosiča aktívnymi kovmi, zahnetávaním spájadla, zaradením kalcinácie v atmosfére vlastných plyných rozkladných produktov pri teplotách nad 550 °C buď

- a/ po výmene sodíkových iónov za amónne,
- b/ po výmene sodíkových a amónnych iónov za ióny prvkov vzácnych zemín, alebo
- c/ po nánose aktívneho kovu, zahnetení spájadla a formovaní.

Konečná úprava katalyzátora kalcináciou v oxidačnej atmosfére pri teplote 500 °C je potrebná len v prípadoch a/ a b/.

Pre niektoré špeciálne použitia kvapalných ropných frakcií, napríklad ako palivo pre raketové motory alebo ako rozpúšťadlá, je potrebné obsah arómatov regulovať, jednak z hľadiska spaľovacích vlastností raketových palív, jednak z hľadiska zdravotného u rozpúšťadiel.

Hydrogenačnou rafináciou na kysličníkových a sírnikových katalyzátoroch pri stredných prevádzkových tlakoch a teplotách okolo 300 °C sa upravuje v strednej ropnej frakcii obsah síry, pričom obsah arómatov sa prakticky nemení. Podľa patentov USA č. 4 131 537, 4 186 080, 4 100 058, ZSSR 545 375, NDR 131 475,

hydrogenácia arómatov v strednej ropnej frakcii na klasických kysličníkových katalyzátoroch typu aktívny kov VI. a VIII. skupiny periodickej sústavy prvkov alebo ich zmes na alumine alebo amorfnom aluminosilikátovom nosiči vyžaduje vysoké prevádzkové tlaky nad 10 MPa a teploty v oblasti nad 300 °C. Podľa AO ČSSR č. 178 224 hydrogenácia arómatov na katalyzátoroch typu PtS na gama alumine je úspešná pri stredných prevádzkových tlakoch 5 MPa len v prípade, že nástrek obsahuje malé množstvo síry $3 \cdot 10^{-4}$ % hmotnostných. Ak je obsah síry v nástreku 0,165 % hmotnostného, hydrogenácia aromatických uhľovodíkov vyžaduje tlak 9,1 MPa. Katalyzátory na báze amorfných aluminosilikátov s aktívnym kovom zo skupiny ušľachtilých kovov VIII. skupiny periodickej sústavy prvkov sú vysoko aktívne pri procesných tlakoch 4 MPa aj v prítomnosti sírnych zlúčenín v nástreku, avšak ich optimálne hydrogenačné teploty sú v oblastiach 300 °C a vyššie. Hydrogenácia na konvenčných hydrogenačných katalyzátoroch typu Pt, nanesená na alumine pri nízkych hydrogenačných tlakoch, zaručuje dostatočnú dearomatizáciu len prakticky úplne odsíreného stredného ropného destilátu. Známe, priemyselne zavedené procesy hydrogenácie arómatov v stredných ropných frakciách AROFINING - licensor LABOFINA S.A., UNISAR - licensor UNION OIL CALIFORNIA, AROSAT - licensor C-E LUMMUS, proces firmy SHELL, pracujú s katalyzátormi typu ušľachtilý kov na špeciálnom, bližšie nešpecifikovanom aluminosilikátovom nosiči a používané katalyzátory sú vysoko účinné s dobrou životnosťou a odolnosťou voči sírnym zlúčeninám pri procesných tlakoch pod 10 MPa.

V súlade s týmto vynálezom je možné sa vyhnúť vysokým tlakom a teplotám, resp. použitiu špeciálnych nosičov pri príprave katalyzátorov na hydrogenáciu aromatických uhľovodíkov v kvapalných ropných frakciách obsahujúcich síru, použitím katalyzátora pripraveného na báze zeolitu typu faujasit s obsahom kysličníka alebo zmesi kysličníkov prvkov vzácnych zemín s aktívnym kovom zo skupiny ušľachtilých kovov VIII. skupiny periodickej sústavy prvkov ako sú: paládium, platina, irídium, ruténium, ródium, osmium, ktorý sa počas prípravy kalcinuje v atmosfére vlastných plyných rozklad-

ných produktov pri teplotách v oblasti nad 550 °C.

Vysoká dearomatizačná aktivita katalyzátora s ušľachtilým kovom alebo zmesou ušľachtilých kovov VIII. skupiny periodickej sústavy prvkov nanesených na zeolite typu faujasit, ktorý obsahuje kysličník alebo zmes kysličníkov prvkov vzácnych zemín a ktorý sa počas prípravy kalcínuje v atmosfére vlastných plynných rozkladných produktov, spočíva vo vhodnej disperzii kontaktnej zložky na tomto nosiči. Špecifická väzba kovu s povrchom zeolitového nosiča zabezpečuje dlhodobú stabilitu disperzie tohto kovu a tým aj dlhú životnosť katalyzátora a jeho odolnosť voči sýrny zlučeninám prítomným v surovine. Termálna stabilita NaHY resp. NaNH_4 zeolitov je veľmi závislá od obsahu Na_2O v zeolite. Ak tento obsah klesne pod hodnotu 3,2 % hmotnostného, zeolity typu faujasit nadobúdajú metastabilnú formu a ich kryštalická štruktúra sa naruší v podmienkach tepelného opracovania pri teplotách nad 550 °C. Kalcinácia zeolitu v atmosfére vlastných rozkladných produktov, tzv. stabilizácia pri teplotách nad 550 °C počas prípravy katalyzátora, zabezpečuje stabilitu kryštalickej mriežky zeolitickej zložky v podmienkach tepelnej úpravy v oxidačnej a redukčnej atmosfére pri teplotách nad 500 °C, resp. pri extrémnych podmienkach jeho regenerácie. Vzhľadom na špecifické zmeny, ktoré počas tejto stabilizácie nastávajú v štruktúre zeolitu typu faujasit, kompletná redukcia aktívneho kovu a tvorba aglomerátov vhodnej veľkosti nastáva pri tepelnom opracovaní v prúde H_2 už pri teplote 250 °C. Vzhľadom na to, že prvky vzácnych zemín zaberajú v zeolite typu faujasit prednostne miesta S_I a S_II , prítomnosť definovaného množstva týchto prvkov v zeolite vhodne reguluje lokalizáciu aktívneho kovu do tých miest v štruktúre zeolitu, ktoré sú pre objemné molekuly aromatických uhľovodíkov prístupné. Na tomto type katalyzátora je možné hydrogenovať stredne sýrne suroviny pri nižších teplotách a tlakoch ako na doteraz používaných katalyzátoroch.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že katalyzátor na hydrogenáciu aromatických uhľovodíkov v kvapalných ropných frakciách sa skladá z 30 až 90 % hmotnostných, s výhodou 70 % hmot-

nostných zeolitu typu Y, ktorý obsahuje menej ako 5 % hmotnostných kysličníka sodného, s výhodou maximálne 2,5 % hmotnostného, 0,5 až 10 % hmotnostných kysličníka alebo zmesi kysličníkov prvkov vzácnych zemín, 0,1 až 5 % hmotnostných, s výhodou 1,5 až 2,5 % hmotnostného jedného alebo viacerých ušľachtilých kovov VIII. skupiny periodickej sústavy prvkov ako sú: Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, s výhodou Pd a 10 až 70 % hmotnostných kysličníka hlinitého, a/alebo silikagélu, a/alebo amorfného, a/alebo kryštalického aluminosilikátu ako spájadla. Katalyzátor sa pripravuje zo sodnej formy faujasitu iónovou výmenou roztokom amónnej soli, ďalej sa iónovo vymieňa s roztokom aspoň jedného z prvkov vzácnych zemín, na takto upravený zeolit sa nanáša kontaktná zložka, ktorou je aspoň jeden z kovov VIII. skupiny periodickej sústavy, iónovou výmenou alebo impregnáciou a počas tejto prípravy sa zeolit kalcinuje v atmosfére vlastných plynných rozkladných produktov pri teplote 550 až 850 °C po dobu 1 až 20 hodín, a to buď po výmene sodíkových iónov za ióny amónne, buď po výmene s prvkom alebo prvkami vzácnych zemín, alebo po nánose aktívneho kovu, homogenizácií s pojivom a tvarovej úprave tabletovaním, extrudáciou alebo granulovaním.

Takto pripravený katalyzátor je možné použiť po tepelnej úprave v redukčnej atmosfére na hydrogenáciu aromatických uhľovodíkov v kvapalných ropných frakciách pri nízkych prevádzkových tlakoch a teplotách.

Katalyzátor, spôsoby je prípravy a jeho použitie demonštrujú nasledovné príklady.

Príklad 1

Zeolit typu Y o zložení 11,9 % hmotnostného Na_2O , 0,47 % hmotnostného CaO , 22,3 % hmotnostného Al_2O_3 , 65,3 % hmotnostného SiO_2 s molárnym pomerom SiO_2 : Al_2O_3 4,97 sa podrobil dvojnásobnej iónovej výmene s 0,5 N roztokom dusičnanu amónneho. Po premytí demineralizovanou vodou a vysušení pri teplote 80 °C sa takto upravený zeolit kalcinoval v atmosfére

vlastných plynných rozkladných produktov pri teplote 760 °C po dobu 8 hodín. Po tejto tepelnej úprave sa zeolit iónovo vymieňal s roztokom dusičnanu lantanitého a potom sa iónovo vymieňal s roztokom tetraamokomplexu dusičnanu paládnateho. Po premytí demineralizovanou vodou a vysušení pri 80 °C sa zeolit PdLaNaHY homogenizoval s 30 % hmotnostnými aluminy, formoval tabletovaním a po drvení na veľkosť zrna 0,4 až 0,75 mm sa kalcinoval v oxidačnej atmosfére pri teplote 500 °C po dobu 6 hodín. Opísaným postupom sa pripravil katalyzátor A nasledovného zloženia: 48,04 % hmotnostného SiO₂, 40,98 % hmotnostného Al₂O₃, 1,98 % hmotnostného Na₂O, 2,63 % hmotnostného La₂O₃, 2,09 % hmotnostného Pd, 0,70 % hmotnostného CaO.

Príklad 2

Zeolit typu Y o zložení 11,9 % hmotnostného Na₂O, 0,47 % hmotnostného CaO, 22,3 % hmotnostného Al₂O₃, 65,3 % hmotnostného SiO₂, s molárnym pomerom SiO₂ : Al₂O₃ 4,97 sa podrobil dvojnásobnej iónovej výmene s 0,5 N roztokom dusičnanu amónneho a potom výmene s roztokom dusičnanu lantanitého. Po premytí demineralizovanou vodou a vysušení pri teplote 80 °C sa takto upravený zeolit kalcinoval v atmosfére vlastných plynných rozkladných produktov pri teplote 650 °C po dobu 12 hodín. Po tejto tepelnej úprave sa na zeolit nanášalo paládium impregnáciou s roztokom tetraamokomplexu dusičnanu paládnateho. Po vysušení pri teplote 80 °C sa zeolit homogenizoval s 50 % hmotnostnými amorfného aluminosilikátu a formoval na extrudáty o priemere 2 mm, ktoré sa po vysušení drvili na veľkosť zrna 0,45 až 0,75 mm a kalcinovali pri teplote 500 °C po dobu 6 hodín. Opísaným postupom sa pripravil katalyzátor B nasledovného zloženia: 46,73 % hmotnostného SiO₂, 39,61 % hmotnostného Al₂O₃, 0,78 % hmotnostného Na₂O, 6,70 % hmotnostného La₂O₃, 2,05 % hmotnostného Pd a 0,67 % hmotnostného CaO.

Príklad 3

227 837

Zeolit typu Y o zložení 11,9 % hmotnostného Na_2O , 0,47 % hmotnostného CaO , 22,3 % hmotnostného Al_2O_3 , 65,3 % hmotnostného SiO_2 s molárnym pomerom $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 4,97 sa podrobil dvojnásobnej iónovej výmene s 0,5 N roztokom dusičnanu amónneho a potom výmene s roztokom dusičnanu lantanitého a tetraamokomplexu dusičnanu paládnateho. Po premytí demineralizovanou vodou sa zeolit homogenizoval s 50 % hmotnostnými aluminy, formoval na extrudáty o priemere 1 mm, ktoré sa po vysušení pri teplote 80 °C drvili na veľkosť 0,45 až 0,75 mm. Takto pripravený katalyzátor sa kalcinoval v atmosfére vlastných plynných rozkladných produktov pri teplote 600 °C po dobu 15 hodín. Opísaným postupom sme pripravili katalyzátor C nasledovného zloženia: 62,51 % hmotnostného Al_2O_3 , 30,96 % hmotnostného SiO_2 , 2,09 % hmotnostného Na_2O , 1,76 % hmotnostného La_2O_3 , 0,50 % hmotnostného CaO , 2,12 % hmotnostného Pd.

Príklad 4

Katalyzátory pripravené podľa príkladov 1, 2 a 3 sa po redukcii v prúde vodíka pri teplote 250 °C použili na hydrogenáciu suroviny s destilačným rozmedzím 202 až 296 °C, obsahom síry $33 \cdot 10^{-4}$ % hmotnostných, obsahom arómatov 25,4 % objemového pri tlaku 4 MPa, hmotnostnom zaťažení 1 h^{-1} a objemovom pomere plynnej a kvapalnej fázy 1000. Vlastnosti hydrogenátov sú uvedené v tabuľke.

Katalyzátor	Hydrogenačná teplota, °C	Výťažok podielu s destil.rozmedzím suroviny, % hmot.	Obsah arómatov v hydrogenáte % obj.
A	210	96	0,3
B	170	93	0,5
C	230	100	2,1

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

227 637

1. Katalyzátor na hydrogenáciu aromatických uhľovodíkov v kvapalných ropných frakciách vyznačený tým, že sa skladá z 30 až 90 % hmotnostných, s výhodou 70 % hmotnostných kryštalického aluminosilikátu typu faujasit, ktorý obsahuje 0,3 až 3,5 % hmotnostného kysličníka sodného, 0,5 až 10 % hmotnostných kysličníka alebo zmesi kysličníkov prvkov vzácnych zemín, 0,1 až 5 % hmotnostných, s výhodou 1,5 až 2,5 % hmotnostného minimálne jedného ušľachtilého kovu VIII. skupiny periodickej sústavy prvkov s výhodou paládia, 10 až 70 % hmotnostných kysličníka hlinitého a/alebo silikagélu, a/alebo amorfného, a/alebo kryštalického aluminosilikátu.

2. Spôsob prípravy katalyzátora podľa bodu 1. skladajúci sa z iónovej výmeny, nanášania kontaktnej zložky, kalcinácie a výslednej tvarovej úpravy vyznačený tým, že pôvodný zeolit NaY sa podrobil iónovej výmene s vodným roztokom amónnych katiónov tak, aby obsah kysličníka sodného v zeolite klesol pod 5 % hmotnostných, ďalej sa podrobí iónovej výmene s roztokom aspoň jedného z prvkov vzácnych zemín, s výhodou lantánu a to tak, aby jeho obsah vyjadrený vo forme kysličníka bol v zeolite 0,5 až 10 % hmotnostných, ďalej sa na takto upravený zeolit nanáša kontaktná zložka iónovou výmenou alebo impregnáciou, ktorou je aspoň jeden z kovov VIII. skupiny periodickej sústavy a to tak, aby jeho obsah v zeolite bol 0,1 až 5 % hmotnostných a zeolit sa počas prípravy kalcinuje v atmosfére vlastných plynných rozkladných produktov a to pri teplote 550 až 850 °C počas 1 až 20 hodín a po zhomogenizovaní s 10 až 70 % hmotnostných pojiva sa tvarovo upravuje tabletovaním, extrudáciou alebo granulovaním.

3. Spôsob prípravy katalyzátora podľa bodu 2. vyznačený tým, že kalcinácia v atmosfére vlastných plynných rozkladných produktov sa robí po iónovej výmene s amónnymi katiónmi.

4. Spôsob podľa bodu 2. vyznačený tým, že kalcinácia v atmosfére vlastných plynných rozkladných produktov sa robí po iónovej výmene s kationmi prvkov vzácnych zemín.

5. Spôsob podľa bodu 2. vyznačený tým, že kalcinácia v atmosfére vlastných plynných rozkladných produktov sa robí po homogenizácii s pojivom a tvarovej úprave.