

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **032257**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.04.30

(21) Номер заявки
201700156

(22) Дата подачи заявки
2016.06.09

(51) Int. Cl. *B01J 21/04* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
C07C 5/27 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 23/40 (2006.01)
B01J 27/053 (2006.01)
B01J 23/30 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
B01J 21/00 (2006.01)
B01J 23/00 (2006.01)

(54) КАТАЛИЗАТОР ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И СПОСОБ ЕГО ПРИГОТОВЛЕНИЯ

(31) 2015125919

(32) 2015.06.29

(33) RU

(43) 2017.07.31

(86) PCT/RU2016/000352

(87) WO 2017/003319 2017.01.05

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
"СПЕЦИАЛЬНОЕ
КОНСТРУКТОРСКО-
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ БЮРО
"КАТАЛИЗАТОР" (RU)**

(56) RU-C1-2470000

WATANABE Katsuya et al. Effect of metals on the catalytic activity of sulfated zirconia for light naphtha isomerization. Catalysis Surveys from Asia, vol. 9, № 1, January 2005

RU-C1-2473468

RU-C1-2134157

RU-C1-2273517

(72) Изобретатель:
**Кильдяшев Сергей Петрович,
Ястребова Галина Михайловна,
Кашеев Александр Николаевич (RU)**

(57) Разработан катализатор для процесса изомеризации парафиновых углеводородов. Катализатор включает металл платиновой группы, нанесенный на носитель, состоящий из смеси оксида алюминия, оксида циркония и серно-кислотного иона или иона вольфрамата. Гидроксид алюминия, который является предшественником оксида алюминия, предварительно подвергнут обработке только органическими или неорганическими кислотами с кислотным модулем 0,01-0,3, что приводит к получению катализатора. Техническим результатом изобретения является повышение активности, селективности, прочности полученного катализатора для изомеризации углеводородов.

B1**032257****032257****B1**

Область техники

Изобретение относится к нефтеперерабатывающей промышленности и предназначено для использования в производстве катализаторов для процесса изомеризации парафиновых углеводородов нормального строения.

Широкое применение в промышленной практике нашли катализаторы для изомеризации углеводородов с использованием сульфатированного или вольфраматированного оксида циркония.

Предшествующий уровень техники

Известен катализатор на основе сульфатированного оксида циркония и способ его приготовления, включающий использование различных органических комплексов, что при выдерживании определенных параметров синтеза позволяет получать высокоэффективный катализатор изомеризации.

Недостатком является сложность предлагаемой технологии, катализатор, получаемый этим способом, обладает недостаточно высокой активностью. Конверсия изомеризации н-бутана не превышает 48% при невысокой глубине изомеризации (патент RU 2264256, МПК B01J23/40, B01J21/04, B01J21/06, B01J27/053, B01J27/08, B01J27/188, B01J37/00, C07C5/27, опубл. 20.11.2005).

Известен кислотный катализатор, содержащий вольфрам (патент WO 2006021366, МПК B01J21/04; B01J21/06; B01J23/30; B01J23/40; C10G45/60, опубл. 02.03.2006). Предлагается способ получения формованного катализатора, включающий в себя следующие ступени: интенсивное перемешивание оксида циркония и/или гидроксида циркония с вольфрамсодержащей составляющей и затем без предварительного обжига с оксидом алюминия и/или гидроксидом алюминия; обжиг при температуре выше 700°C, в частности выше 800°C. Изобретение относится к катализатору для изомеризации углеводородов.

Недостатком катализатора является невысокая термостабильность и прочность.

Известен катализатор для изомеризации (патент US 8067658, МПК C07C5/22, опубл. 29.07.2010). Катализатор получают пропиткой гидроокиси циркония с соединениями вольфрама с последующей сушкой и прокаливанием, затем наносят металл платиновой группы с последующей сушкой и прокаливанием.

Недостатком катализатора является невысокая прочность.

Известен способ приготовления катализатора изомеризации парафиновых углеводородных соединений (патент US 7833933, МПК B01J23/00; B01J21/00; B01J20/00, опубл. 31.05.2007). Приготовление катализатора изомеризации осуществляют первоначальным добавлением гидроксида металла IV группы Периодической системы к водному раствору с содержанием оксианиона металла VI группы Периодической системы. Раствор высушивают, полученный порошковый остаток смешивают с гелем гидроксида основной подгруппы III группы Периодической системы и простым эфирным производным целлюлозы в условиях образования пасты. Из пасты формуют заготовки заданного типоразмера и подвергают заготовки обжигу. Полученный таким образом носитель пропитывают водным раствором соли металла VIII группы Периодической системы, и проводят операцию обжига частиц пропитанного носителя.

Недостатком катализатора является невысокая степень конверсии.

Известен способ изомеризации легких парафиновых углеводородов (патент US 5120898, МПК C07C5/27, опубл. 09.06.1992 г.) в присутствии водорода и катализатора, содержащего 0,01-10 вес.% платины или палладия на смеси оксидов алюминия и циркония, промотированной сульфатом в массовом соотношении (0,001-0,72):1.

Недостатком этого способа являются низкие стабильность и селективность. Так при изомеризации н-пентана, содержащего 50 млн⁻¹ серы, при температуре 240°C, давлении 1,0 МПа, мольном отношении водород:н-пентан, равном 1:1, объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹, на катализаторе, содержащем 0,5 мас.% платины на смеси оксидов алюминия и циркония в массовом соотношении 0,30:1, промотированной сульфатом в массовом соотношении SO₄²⁻:(Al₂O₃+ZrO₂)=0,5:1, конверсия н-пентана в изопентан через 2 ч работы составляла 66,0%, а через 100 ч работы - 62,7%, а селективность - 94,0 и 92,0% соответственно.

Известен катализатор для изомеризации легких парафиновых углеводородов и способ его получения (патент RU 2171713, МПК B01J23/40; C07C5/27; B01J23/40; B01J101/50; B01J103/54; B01J105/80; B01J101/32, опубл. 10.08.2001). Катализатор содержит платину или палладий и хлор, нанесенные на смесь оксидов алюминия, промотированного титаном и марганцем, и циркония, которая промотирована сульфатом. При этом массовые отношения компонентов находятся в пределах SO₄²⁻:(Al₂O₃+ZrO₂)=(0,005-0,11):1; TiO₂:Al₂O₃=0,005-0,05; MnO₂:Al₂O₃=0,001-0,05; хлор:SO₄²⁻=0,005-1; Al₂O₃:ZrO₂=(0,26-0,03):1.

Недостатком катализатора является невысокая прочность катализаторов.

Известен катализатор изомеризации парафиновых углеводородов, содержащий 0,2-1,0 мас.% платины или палладия на оксидном носителе, промотированный сульфатом в массовом соотношении SO₄²⁻:носитель, равном (0,005-0,1):1. В носителе катализатора массовое соотношение оксидов алюминия и циркония составляет (0,26-0,03):1 (патент RU 2176233, МПК C07C5/27; C10G35/085, опубл. 27.11.2001).

Недостатком катализатора является невысокая прочность.

Известен цирконийоксидный катализатор со средним диаметром пор в пределах от 8 до 24 нм и способ его получения (патент RU 2470000, МПК C07C5/27; C07C9/02; C07C9/14; B01J35/04; B01J35/10, опубл. 20.12.2012). Способ изомеризации парафиновых углеводородов C₄-C₇ проводят в среде водорода

при температуре 100-250°C, давлении 1,0-5,0 МПа, объемной скорости подачи сырья 0,5-6,0 ч⁻¹, мольном отношении водород:углеводороды от 0,1:1 до 5:1.

В качестве носителя катализатора используется сульфатированный или вольфраматированный диоксид циркония в композиции с оксидом алюминия, оксидом титана, оксидом марганца и оксидом железа. Гидрирующий компонент используется из числа металлов: платина, палладий, никель, галлий, цинк.

Носитель для катализатора изомеризации нормальных парафинов готовят путем смешивания компонентов с последующими экструдированием, сушкой и прокаливанием при температуре 500-800°C. Катализатор готовят пропиткой носителя раствором, содержащим гидрирующий компонент, и последующими сушкой и прокалкой в токе воздуха при температуре 400-550°C.

Катализатор имеет широкий диапазон размера пор (от 8 до 24 нм), что приводит к образованию побочных продуктов реакции. Кроме того катализатор имеет недостаточно высокую прочность.

Раскрытие изобретения

Задачей изобретения является повышение изомеризирующей активности катализатора на основе оксида циркония, повышение его механической прочности, разработка способа его получения и способа изомеризации углеводородов.

Поставленная задача решается с помощью способа приготовления катализатора для изомеризации парафиновых углеводородов, включающего получение носителя путем смешения гидроксида циркония с гидроксидом алюминия, с серной кислотой или соединением вольфрама, пластификацию кислотами, формовку, сушку, термообработку при температуре 500-800°C, нанесение металла платиновой группы на носитель и термообработку при температуре 400-550°C.

Гидроксид алюминия подвергают обработке только органическими или неорганическими кислотами с кислотным модулем 0,01-0,3, затем гидроксид алюминия смешивают с гидроксидом циркония, предварительно пропитанным серной кислотой или соединением вольфрама, или в полученную смесь гидроксидов добавляют серную кислоту или соединение вольфрама с последующей формовкой полученной смеси, термообработкой и нанесением на носитель металла платиновой группы с последующей термообработкой, получают катализатор следующего состава, мас. %:

оксид алюминия - 10,00-40,00,
 SO_4^{2-} или WO_3^{2-} - 10,00-30,00,
 металл платиновой группы - 0,01-3,00,
 оксид циркония - остальное.

Предпочтительно гидроксид алюминия подвергают обработке органическими или неорганическими кислотами с кислотным модулем 0,01-0,3 совместно по меньшей мере с одним соединением металла, выбранного из группы: иттрий, магний, цинк, кальций, барий, кадмий, стронций, при этом катализатор дополнительно содержит, мас. %:

по меньшей мере один оксид металла, выбранный из группы: иттрий, магний, цинк, кальций, барий, кадмий, стронций - 0,10-2,00.

Предпочтительно при обработке гидроксида алюминия в качестве кислот используют водные растворы азотной, уксусной или муравьиной кислоты.

Предпочтительно для нанесения металлов платиновой группы используют ацетаты, хлориды.

Предпочтительно носитель пропитывают по влагоемкости ацетатом палладия в ацетате натрия при массовом соотношении солей 2,00:(0,1-1,00).

Предпочтительно носитель пропитывают путем циркуляционной пропитки или по влагоемкости.

Предпочтительно добавляют азотную кислоту к гидроксиду алюминия с кислотным модулем 0,05-0,15 и проводят обработку при температуре 30-90°C.

Предпочтительно получают катализатор, который имеет удельную поверхность 60-160 м²/г, общий объем пор 0,2-0,5 см³/г.

Предпочтительно получают катализатор, который имеет удельную поверхность 75-110 м²/г, объем пор с диаметром 5-8 нм составляет выше 60% от полного объема пор.

Предпочтительно получают катализатор следующего состава, мас. %:

оксид алюминия - 15,00-40,00,
 по меньшей мере один оксид металла, выбранный из группы: иттрий, магний, цинк, кальций, барий, кадмий, стронций - 0,1-2,00,

SO_4^{2-} - 13,00-25,00,
 металл платиновой группы - 0,1-1,00,
 оксид циркония - остальное.

Предпочтительно получают катализатор следующего состава, мас. %:

оксид алюминия - 10,00-15,00,
 по меньшей мере один оксид металла, выбранный из группы: иттрий, магний, цинк, кальций, барий, кадмий, стронций - 0,1-2,00,

WO_3^{2-} - 13,00-30,00,
 металл платиновой группы - 0,1-1,00,
 оксид циркония - остальное.

Поставленная задача решается также с помощью катализатора для изомеризации парафиновых углеводородов, включающего металл платиновой группы, нанесенный на носитель, состоящий из смеси оксида алюминия, оксида циркония и сернокислотного иона или иона вольфрамата.

Катализатор приготовлен способом, описанным выше, и имеет следующий состав, мас. %:

оксид алюминия - 10,00-40,00,
 SO_4^{2-} или WO_3^{2-} - 10,00-30,00,
 металл платиновой группы - 0,01-3,00,
 оксид циркония - остальное.

Предпочтительно катализатор дополнительно содержит, мас. %:

по меньшей мере один оксид металла, выбранного из группы: иттрий, магний, цинк, кальций, барий, кадмий, стронций - 0,10-2,00.

Предпочтительно катализатор содержит сернокислотный ион в массовом соотношении SO_4^{2-} :носитель, равном (0,14-0,25):1, и катализатор имеет следующий состав, мас. %:

оксид алюминия - 15,00-25,00,
 SO_4^{2-} - 12,30-15,00,
 металл платиновой группы - 0,1-1,00,
 оксид циркония - остальное.

Предпочтительно массовое соотношение оксидов алюминия и циркония составляет (0,27-0,4):1, и катализатор имеет следующий состав, мас. %:

оксид алюминия - 21,25-28,00,
 SO_4^{2-} - 12,30-20,00,
 металл платиновой группы - 0,1-1,00,
 оксид циркония - остальное.

Предпочтительно катализатор содержит вольфраматы ион и катализатор имеет следующий состав, мас. %:

оксид алюминия - 10,00-15,00,
 WO_3^{2-} - 13,00-30,00,
 металл платиновой группы - 0,1-1,00,
 оксид циркония - остальное.

Предпочтительно катализатор имеет размер частиц металла платиновой группы $<45 \text{ \AA}$.

Предпочтительно для нанесения металла платиновой группы используют ацетат и/или хлорид.

Предпочтительно катализатор имеет удельную поверхность $60\text{-}160 \text{ м}^2/\text{г}$, общий объем пор $0,2\text{-}0,5 \text{ см}^3/\text{г}$.

Предпочтительно катализатор имеет удельную поверхность $75\text{-}110 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор с диаметром 5-8 нм составляет выше 60% от полного объема пор.

Поставленная задача решается с помощью способа каталитической изомеризации парафиновых углеводородов, в котором используют вышеописанный катализатор.

Предпочтительно процесс проводят при температуре $100\text{-}250^\circ\text{C}$, давлении $1,0\text{-}6 \text{ МПа}$, мольном отношении водород:сырье (0,1-6):1.

Для приготовления катализатора в качестве исходного цирконийсодержащего материала используют соли циркония минеральных кислот - цирконил-хлорид, цирконил-нитрат и т.п., которые методом осаждения с щелочным агентом (аммиак или едкий натр) переводят в гидроксид циркония ($\text{Zr}(\text{OH})_4$). Метод осаждения подробно описан в литературе и освоен в промышленности, поэтому можно в качестве источника оксида циркония использовать готовый продажный гидроксид циркония, полученный известным способом (например, по патенту RU 2236291, 2004).

В качестве гидроксида алюминия возможно использование гидроксида алюминия псевдобемитной структуры, полученной, например, путем осаждения водного раствора соли алюминия водным раствором осадителя. Возможно использование псевдобемита марки Cataral A, полученного из алколюлятов алюминия. Средний размер бемита составляет в среднем от 5 до 90 мкм, предпочтительно 5-10 мкм.

Обработку гидроксида алюминия проводят в присутствии неорганических или органических кислот путем пропитки гидрооксида алюминия при интенсивном перемешивании при температуре в диапазоне $30\text{-}90^\circ\text{C}$ в течение $0,5\text{-}4 \text{ ч}$.

Гидроксид алюминия предварительно обрабатывают раствором кислот, предпочтительно азотной, уксусной, муравьиной, соляной, плавиковой и другими, при кислотном модуле $M_k=0,01\text{-}0,3$.

Носитель получают смешением прошедшего обработку гидроксида алюминия с гидроксидом циркония.

По другому варианту обработки в качестве промотора в гидроксид алюминия вводят дополнительно по меньшей мере одно соединение металла, выбранное из группы: иттрий, магний, цинк, кальций, стронций, барий, кадмий.

Введение промоторов в гидроксид алюминия проводят с таким расчетом, чтобы в конечном цирконийсодержащем катализаторе содержалось $0,1\text{-}2,0 \text{ мас. \%}$ оксида металла.

Перед введением соединений металлов и кислот возможно использование механохимической акти-

вазии, которая заключается в ударном воздействии частиц гидроксида алюминия между собой и твердой поверхностью.

Перечисленные металлы могут вводиться в сочетании друг с другом или отдельно. В качестве предпочтительных сочетаний можно назвать цинк-барий, магний-иттрий.

Приготовление промотированного гидроксида алюминия проводят с использованием обработки с кислотным модулем 0,01-0,3.

Обработанный кислотой продукт помещают в смеситель и добавляют по влагоемкости расчетное количество соединений металлов. В качестве соединений металлов используют как оксиды металлов, так и соли металлов. Гидроксид алюминия интенсивно перемешивают при кислотном модуле 0,01-0,3, поднимая температуру до 30-90°C (предпочтительно 30-40°C) и выдерживают при этой температуре до 4 ч.

Промотированный гидроксид алюминия соединяют с гидроксидом циркония, взятыми в количестве, необходимом для получения заданного состава катализатора, и добавляют серную кислоту, и/или вольфрамовую кислоту, или другие соединения вольфрама в количествах, необходимых для получения катализатора с заданным составом.

По другому варианту серную кислоту, и/или вольфрамовую кислоту, или другие соединения вольфрама предпочтительно добавляют к гидроксиду циркония, интенсивно перемешивают, и полученный продукт добавляют к промотированному гидроксиду алюминия.

Взаимодействие между прошедшим обработку гидроксидом алюминия и гидроксидом циркония при их совместной термообработке при температуре 450-750°C приводит к стабилизации тетрагональной фазы диоксида циркония, при этом повышается активность катализаторов изомеризации. Рентгенографическое исследование образцов катализаторов показало в них только тетрагональную фазу диоксида циркония и отсутствие неактивной моноклинной фазы диоксида циркония.

Гидроксид алюминия, прошедший обработку, как было описано выше, в предлагаемом катализаторе, является структурообразующей добавкой при термообработке цирконийсодержащего носителя, повышающей его механическую прочность. Катализатор с использованием полученного носителя имеет оптимальную пористую структуру.

Общий объем пор катализатора после термообработки составляет 0,2-0,4 см³/г, при этом катализатор имеет высокую прочность.

Катализатор имеет пористую структуру с узким распределением пор по размерам. Объем пор от 5 до 8 нм предпочтительно составляет более 60% от общего объема пор.

Металл платиновой группы является обязательным компонентом катализатора и включает по меньшей мере один из следующих элементов: платину, палладий, рутений, родий, иридий и осмий. Содержание металлов платиновой группы составляет от 0,01-3,0 мас.%, предпочтительно 0,1-1,0 мас.%.

В качестве соединения металлов платиновой группы используют способные к разложению металлы платиновой группы, известные из уровня техники.

Предпочтительно используют способ получения катализатора путем пропитки по влагоемкости, и осуществляют пропитку носителя водными растворами ацетатов, хлоридов металлов платиновой группы, возможно использование их смесей.

При использовании ацетата палладия в его водный раствор предпочтительно добавляют ацетат натрия при массовом соотношении уксуснокислых солей 2:(0,1-1)(патент RU 2199392).

По хемосорбционным данным средний размер частиц палладия в низкопроцентных катализаторах, синтезированных из ацетата палладия, составляет 5-15 Å.

Возможно нанесение активного компонента по влагоемкости через форсунку во избежание растрескивания носителя. Готовый катализатор имеет в своем составе заданное количество металла платиновой группы. Таким способом могут быть приготовлены катализаторы, содержащие любые металлы платиновой группы до 3,0 мас.%, а предпочтительно до 1,0 мас.%. Пропитанный носитель сушат при температуре 100-120°C в течение 4 ч и прокаливают в токе сухого воздуха при 400-550°C в течение 2 ч.

Возможно нанесение металла платиновой группы на носитель с использованием циркуляционной пропитки (патент RU 2050185).

Пропитка осуществляется при определенных условиях путем циркуляции пропиточного раствора через стационарный слой носителя с оптимальной структурой, полученной, как было описано выше. Для равномерного нанесения активного компонента на поверхность носителя направление циркуляции раствора периодически изменяют на противоток. После слива маточного раствора из пропитывателя в последнем осуществляется сушка катализатора, которая производится в токе сухого воздуха при температуре 110°C с последующей термообработкой при температуре 400-550°C.

Получаемый катализатор имеет повышенную изомеризующую активность и устойчивость к ядам - сере и воде.

Высокая поверхность катализатора и узкое распределение пор по размерам обуславливает высокую изомеризующую активность катализатора, селективность, стабильность его работы, устойчивость к каталитическим ядам.

Сульфатированные катализаторы могут работать в процессе изомеризации на сырье, содержащем воду 3-5 ppm, серу 1-2 ppm.

В предлагаемом решении катализаторы могут работать при содержании воды 5-7 ppm, а серы 3-4 ppm, после регенерации катализатора его активность полностью восстанавливается.

Техническим результатом изобретения является повышение активности, селективности и прочности полученного катализатора для изомеризации углеводородов.

Кроме того, катализатор имеет повышенную устойчивость к ядам.

Обработка гидроксида алюминия кислотами и указанными соединениями металлов приводит к уменьшению степени спекания металлов платиновой группы в процессе эксплуатации цирконийоксидного катализатора, спекание частиц металла происходит в меньшей степени, чем при использовании непромотированного гидроксида алюминия, и соответственно катализатор имеет высокую термостабильность. Использование промотированного гидроксида алюминия создает условия для получения катализатора изомеризации, обладающего высокой прочностью.

Способ каталитической изомеризации направлен на получение разветвленных изомеров для различных целей, например для увеличения октанового числа, уменьшения вязкости длинноцепочечных предельных углеводородов, уменьшения температуры кипения более высоких предельных углеводородов или для получения разветвленных изомеров в качестве промышленного сырья для дальнейшей обработки. Изомеризацию парафиновых углеводородов осуществляют в непрерывном потоке или в реакторе периодического действия в присутствии катализатора и в присутствии водорода. Наиболее предпочтительными температурами для изомеризации углеводородов является температурный диапазон 100-250°C. Давление реакции используется до 6 МПа. Мольное отношение водород: сырье (0,1-6):1. Водород может быть разбавлен инертным газом, например азотом или гелием. Объемная скорость подачи сырья составляет от 0,1 до 10 ч⁻¹, предпочтительно 0,2 до 2,0 ч⁻¹.

Предлагаемый катализатор может быть использован для изомеризации следующих углеводородов: н-бутан, н-пентан, н-гексан, н-гептан, н-октан и более высоких парафиновых углеводородов (имеющие 9-16 атомов углерода). Возможно использование их смеси в процессе изомеризации. Сырье может содержать другие углеводороды, ароматические или наftenовые углеводороды, которые не мешают реакции изомеризации.

Катализатор испытывали в условиях изомеризации парафиновых углеводородов: н-бутан, н-пентан, н-гексан, н-гептан. Реакцию проводили при температуре 100-240°C, при давлении 1,0-2,0 МПа. Загрузка катализатора составляла 2 см³, объемная скорость н-алканов - 1,0-2,0 ч⁻¹, мольное отношение водород:углеводороды=(0,2-5):1. Продукты реакции анализировали методом газожидкостной хроматографии.

Состав и физико-химические свойства полученного катализатора определяют рентгенофлуоресцентным методом; объем пор и распределение пор по радиусам - методом ртутной порометрии на поромере 2000 фирмы "CarloErba" (Италия); содержание металлов платиновой группы в катализаторах определяют на кварцевом спектрографе ИСП-30.

Определение фазового состава материалов, используемых в технологии получения катализатора изомеризации, проводят рентгенографическим методом, основанным на дифракции рентгеновских лучей. Съемку образцов проводят в CuK α -излучении с использованием дифференциальной дискриминации монохроматора. Интервал углов по шкале 2 θ от 10 до 75°C, угловая скорость движения детектора 1/60°C.

Коэффициент прочности на раздавливание катализатора определяют по стандартной методике.

Удельную поверхность определяют методом БЭТ, размер частиц - ситовым методом.

Каталитические и физико-химические свойства катализаторов представлены в табл. 1-3.

Лучший вариант осуществления изобретения

Настоящее изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1.

К 200 г порошка гидроксида алюминия Catapal A псевдобемитной структуры прибавляют азотную кислоту в количестве 0,1 моль HNO₃/ моль Al₂O₃. Гидроксид алюминия интенсивно перемешивают, поднимая температуру до 40°C, и выдерживают при этой температуре до 2-х ч.

К кислотообработанному гидроксиду алюминия добавляют готовый сульфатированный гидроксид циркония в количестве, необходимом для получения заданного состава катализатора, интенсивно перемешивают, добавляют серную кислоту до заданного содержания сульфат-иона в катализаторе.

Полученную смесь формуют путем экструзии, сушат в муфельной печи при температуре 120-160°C и подвергают термообработке при температуре 500°C в течение 2 ч. К полученному носителю добавляют раствор платинохлористо-водородной кислоты по влагоемкости. Полученную катализаторную шихту сушат при температуре 100-150°C в течение 3 ч и проводят термообработку в токе воздуха при температуре 450°C в течение 2 ч, состав катализатора показан в табл. 1.

Катализатор испытан в процессе изомеризации н-бутана в примерах 1-6 при температуре 240°C, давлении 1 МПа, мольном соотношении водород:углеводород=2:1 и объемной скорости подачи сырья 2,0 ч⁻¹.

Пример 2.

Аналогичен примеру 1, только в качестве кислоты используют уксусную кислоту, содержащую 0,3 моль CH₃COOH/моль Al₂O₃. При пропитке носителя используют циркуляционную пропитку для нанесения ацетата платины. Состав катализатора показан в табл. 1.

Катализатор испытан в процессе изомеризации н-бутана аналогично примеру 1, только мольное соотношение водород:углеводород=0,2:1.

Пример 3.

Аналогичен примеру 1, только в качестве кислоты используют муравьиную кислоту, содержащую 0,2 моль HCOOH/моль Al₂O₃, при пропитке используют раствор ацетата палладия с массовым соотношением к ацетату натрия 2,00:0,10.

Пример 4.

Аналогичен примеру 1, только на стадии обработки добавляют нитрат магния из расчета содержания MgO 1,2 мас.% и проводят обработку, для пропитки используют раствор платинохлористоводородной кислоты.

Пример 5.

Гидроксид циркония получают путем осаждения нитрата цирконила гидроксидом аммония при температуре 60-70°C. Гидроксид циркония сушат при температуре до 120°C и измельчают до размеров частиц 50-70 мкм.

Гидроксид алюминия интенсивно перемешивают при кислотном модуле 0,1, добавляя уксусную кислоту и соединение азотнокислого кальция в необходимом количестве, поднимают температуру до 40°C и выдерживают при этой температуре до 2 ч.

К полученному промотированному гидроксиду алюминия добавляют гидроксид циркония, водный раствор H₂SO₄ и после тщательного перемешивания экструдировать, сушат при 120°C в течение 2 ч.

Носитель сушат при 120°C 6 ч и прокаливают в токе сухого воздуха 4 ч при 450-750°C, затем его пропитывают раствором комплексного соединения ацетата Pt(III). Полученный катализатор сушат при 120°C в течение 6 ч и прокаливают в токе сухого воздуха 4 ч при температуре 500-550°C.

Пример 6.

Аналогичен примеру 1, только гидроксид алюминия промотируют азотнокислым кадмием, в качестве кислоты используют муравьиную кислоту, в качестве металла платиновой группы используют водный раствор трифторацетата Pt(III) - Pt₂(CF₃COO)₆×4H₂O с концентрацией Pt 5 мг/мл.

Катализатор по примерам 1-6 испытан в процессе изомеризации н-пентана при температуре 100°C, давлении 3,0 МПа, объемной скорости подачи сырья 0,5 ч⁻¹ и отношении водорода:углеводорода=2:1 при содержании серы 3 ppm в течение 200 ч.

Пример 7.

Аналогичен примеру 1, только гидроксид алюминия промотируют азотнокислым цинком, в качестве кислоты используют уксусную кислоту, в качестве металла платиновой группы используют ацетат иридия [Ir₃O(OAc)₆(H₂O)₃].

Катализатор испытан в процессе изомеризации н-пентана в примерах 7-10 при температуре 170°C, давлении 4,0 МПа, объемной скорости подачи сырья 0,2 ч⁻¹ и отношении водорода:углеводорода=1:5.

Пример 8.

Аналогичен примеру 1, только гидроксид алюминия промотируют оксидом иттрия, а в качестве металла платиновой группы используют ацетат рутения (III).

Пример 9.

Аналогичен примеру 1, только гидроксид алюминия промотируют азотнокислым стронцием, а в качестве металла платиновой группы используют ацетат палладия, растворенный в ацетате натрия.

В стеклянном реакторе с рубашкой и перемешивающим устройством готовят концентрированный пропиточный раствор, для этого 10,8 г ацетата палладия и 5,4 г ацетата натрия растворяют при температуре 85-90°C в 200 мл H₂O (массовое соотношение ацетата палладия к ацетату натрия равно 2,00:1,00).

После анализа раствора на содержание палладия используют необходимое расчетное количество раствора.

Затем берут 1,2 мл концентрированного раствора ацетата палладия и доводят водой до 48 мл, и этим раствором пропитывают 100 г навеску носителя оксида алюминия в барабанном пропитывателе по влагоемкости до полного поглощения пропиточного раствора, причем пропиточный раствор распыляют через форсунку при расходе воздуха 60 об.%.

Пример 10.

Аналогичен примеру 9, только гидроксид алюминия промотируют азотнокислыми цинком и барием, а в качестве металла платиновой группы используют ацетат родия.

Пример 11.

Аналогичный примеру 5, отличается тем, что к смеси гидроксидов добавляют раствор метавольфрамата аммония ((NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀), после чего смесь сушат при 100-120°C и прокаливают при температуре 800°C в течение 3 ч.

Катализатор испытан в процессе изомеризации н-гексана при температуре реакции 200°C, давлении 2,0 МПа, объемной скорости подачи сырья 1,0 ч⁻¹, и отношении водород:углеводород составляло 4:1.

Катализатор испытан в процессе изомеризации н-гептана при температуре реакции 240°C, давлении 4,0 МПа, объемной скорости подачи сырья 1,0 ч⁻¹, и отношении водород:углеводород составляло 4:1.

Пример 12.

Аналогичен примеру 11, только используют гидроксид алюминия без промоторов, и к смеси гидроксидов добавляют раствор вольфрамовой кислоты. Испытания катализаторы проводили алогично примеру 11.

Как видно из приведенных примеров 1-12, использование гидроксида алюминия, прошедшего предварительную обработку, приводит к увеличению прочности катализаторов, повышению активности, селективности.

Из примеров следует, что катализатор имеет узкое распределение пор по размерам, объем пор с диаметром 5-8 нм составляет выше 61%.

Предлагаемый катализатор получен нанесением металлов платиновой группы предпочтительно в виде ацетатов - солей уксусной кислоты или ее комплексов и/или хлорсодержащих солей, предпочтительно хлористоводородной кислоты. Предпочтительно в предлагаемом способе пропитку проводят по влагеомкости, равномерно добавляя водные растворы металлов платиновой группы к носителю с использованием циркуляционной пропитки.

Предлагаемый способ получения катализаторов позволяет получать катализаторы с равномерным распределением металла платиновой группы в объеме гранулы катализатора "сплошного типа", что увеличивает их активность и селективность.

Для получения катализатора "сплошного типа" в известных решениях к пропитываемому раствору добавляют другие компоненты, которые быстрее абсорбируются в поверхностном слое, что усложняет технологию изготовления катализаторов и приводит к снижению их прочности, активности и селективности.

Промышленная применимость.

Катализатор может быть использован в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности для изомеризации парафиновых углеводородов C_4-C_7 , изомеризации легких бензиновых фракций для получения высокооктанового компонента бензина.

Таблица 1

Условия приготовления катализатора

Примеры № п/п	Условия промотирования гидроксида алюминия				Температура термообработки носителя, Т, °С	Температура термообработки катализатора, Т, °С	Состав катализатора, % масс.					
	Промотор	Мк, кислотный модуль	Температура обработки, Т, °С	τ, часы			ZrO ₂	Al ₂ O ₃	Промотор (в пересчете на оксид)	SO ₄ ²⁻	WO ₃ ²⁻	Металл платиновой группы
1	-	0,1	40	0,5	500	450	69,65	15,00	-	15,00	-	Pt-0,35
2	-	0,3	30	0,5	500	450	68,40	19,00	-	12,30	-	Pt-0,30
3	-	0,2	40	0,5	500	450	65,40	20,00	-	14,30	-	Pd-0,30
4	Mg(NO ₃) ₂	0,1	60	2	500	450	63,00	22,00	1,5	13,00	-	Pt-0,50
5	Ca(NO ₃) ₂	0,1	40	2	500	550	58,60	20,00	1,2	20,00	-	Pt-0,20
6	Cd(NO ₃) ₂	0,1	50	5	600	500	62,80	20,80	1,0	15,00	-	Pt-0,40
7	Zn(NO ₃) ₂	0,2	40	4	540	450	59,20	20,00	0,5	20,00	-	Ir-0,30
8	Y ₂ O ₃	0,15	50	1	560	500	54,00	25,00	0,1	20,00	-	Ru-0,90
9	Sr(NO ₃) ₂	0,05	60	2	500	500	58,60	20,00	1,5	19,00	-	Pd-0,90
10	Zn(NO ₃) ₂ Ba(NO ₃) ₂	0,1	50	1	550	520	42,50	35,00	1,0 1,0	20,00	-	Rh-0,50
11	Ca(NO ₃) ₂	0,01	40	2	800	550	59,70	10,00	0,1	-	30,00	Pt-0,20
12	-	0,01	30	0,5	750	500	64,70	15,00	-	-	20,00	Pt-0,30
13*	MnCl ₂ гидроксид Ti	-	-	2	600	500	86,05	10,00	0,45 0,30	3,00	-	Pt-0,20
14*	Гидроксид Ti MnO Fe ₂ O ₃	-	-	-	600	500	72,85	14,00	0,40 0,50 0,05		12,00	Pt-0,20

13*, 14* - примеры для сравнения по патенту RU 2470000.

Таблица 2

Физико-химические свойства катализаторов

Пример № п/п	Суммарный объем пор, см ³ /г	Поверхность, м ² /г	Объем пор с диаметром 5-8 нм, %	Размер частиц металла платиновой группы, Å	Коэффициент прочности, кг/мм
1	0,30	78	68	25	1,35
2	0,29	85	61	18	1,36
3	0,29	80	63	10	1,36
4	0,30	81	62	25	1,40
5	0,31	84	64	22	1,40
6	0,32	88	68	18	1,39
7	0,30	106	80	19	1,38
8	0,33	89	70	10	1,39
9	0,32	77	89	10	1,37
10	0,3	90	75	10	1,40
11	0,30	85	91	15	1,38
12	0,29	80	63	20	1,36
13*	0,28	75	-	70	1,22
14*	0,27	75	-	60	1,20

13*, 14* - примеры для сравнения по патенту RU 2470000.

Таблица 3

Каталитические свойства катализатора

№ п/п примера	Показатели каталитической активности							
	н-бутан		н-пентан		н-гексан		н-гептан	
	Конверсия, %	Селектив ность, %	Конверсия, %	Селектив ность, %	Конверсия, %	Селектив ность, %	Конверсия, %	Селективно сть, %
1	54,2	85,3	73,6	98,3				
2	54,3	85,2	73,8	98,2				
3	54,5	85,4	73,9	98,3				
4	56,0	86,7	74,1	98,2				
5	55,2	86,8	74,0	98,3				
6	56,4	86,5	74,0	98,2				
7			73,5	98,3				
8			73,6	98,3				
9			74,1	98,2				
10			73,8	98,3				
11					52,1	99,1	56,1	95,2
12					51,0	98,3	53,2	90,0
13*	52,1	81,0	70,2	97,2				
14*					50,2	96,2	52,0	88,00

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ приготовления катализатора для изомеризации парафиновых углеводородов, включающий получение носителя путем смешения гидроксида циркония с гидроксидом алюминия, с серной кислотой или соединением вольфрама, пластификацию кислотами, формовку, сушку, термообработку при температуре 500-800°C, нанесение металла платиновой группы на носитель и термообработку при температуре 400-550°C, отличающийся тем, что гидроксид алюминия подвергают обработке только органическими или неорганическими кислотами с кислотным модулем 0,01-0,3, затем гидроксид алюминия смешивают с гидроксидом циркония, предварительно пропитанным серной кислотой или соединением вольфрама, или в полученную смесь гидроксидов добавляют серную кислоту или соединение вольфрама с последующей формовкой полученной смеси, термообработкой и нанесением на носитель металла платиновой группы с последующей термообработкой, получают катализатор следующего состава, мас. %:

оксид алюминия - 10,00-40,00,
 SO_4^{2-} или WO_3^{2-} - 10,00-30,00,
 металл платиновой группы - 0,01-3,00,
 оксид циркония - остальное.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что гидроксид алюминия подвергают обработке органическими или неорганическими кислотами с кислотным модулем 0,01-0,3 совместно по меньшей мере с одним соединением металла, выбранного из группы: иттрий, магний, цинк, кальций, барий, кадмий, стронций, при этом катализатор дополнительно содержит, мас. %, по меньшей мере один оксид металла, выбранный из группы: иттрий, магний, цинк, кальций, барий, кадмий, стронций - 0,10-2,00.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что при обработке гидроксида алюминия в качестве кислот используют водные растворы азотной, уксусной или муравьиной кислоты.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что для нанесения металлов платиновой группы используют ацетаты.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что для нанесения металлов платиновой группы используют хлориды.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что носитель пропитывают по влагоемкости ацетатом палладия в ацетате натрия при массовом соотношении солей 2,00:(0,1-1,00).

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что носитель пропитывают путем циркуляционной пропитки

или по влагоемкости.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что добавляют азотную кислоту к гидроксиду алюминия с кислотным модулем 0,05-0,15 и проводят обработку при температуре 30-90°C.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что получают катализатор, который имеет удельную поверхность 60-160 м²/г, общий объем пор 0,2-0,5 см³/г.

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что получают катализатор, который имеет удельную поверхность 75-110 м²/г, объем пор диаметром в диапазоне 5-8 нм составляет выше 60% от полного объема пор.

11. Способ по любому из пп.1-10, отличающийся тем, что получают катализатор следующего состава, мас. %:

оксид алюминия - 15,00-40,00,

по меньшей мере один оксид металла, выбранный из группы: иттрий, магний, цинк, кальций, барий, кадмий, стронций - 0,1-2,00,

SO₄²⁻ - 13,00-25,00,

металл платиновой группы - 0,1-1,00,

оксид циркония - остальное.

12. Способ по любому из пп.1-10, отличающийся тем, что получают катализатор следующего состава, мас. %:

оксид алюминия - 10,00-15,00,

по меньшей мере один оксид металла, выбранный из группы: иттрий, магний, цинк, кальций, барий, кадмий, стронций - 0,1-2,00,

WO₃²⁻ - 13,00-30,00,

металл платиновой группы - 0,1-1,00,

оксид циркония - остальное.

13. Катализатор для изомеризации парафиновых углеводородов, включающий металл платиновой группы, нанесенный на носитель, состоящий из смеси оксида алюминия, оксида циркония и сернокислотного иона или иона вольфрамата, отличающийся тем, что он приготовлен способом по любому из пп.1-12 и имеет следующий состав, мас. %:

оксид алюминия - 10,00-40,00,

SO₄²⁻ или WO₃²⁻ - 10,00-30,00,

металл платиновой группы - 0,01-3,00,

оксид циркония - остальное.

14. Катализатор по п.13, отличающийся тем, что катализатор дополнительно содержит, мас. %, по меньшей мере один оксид металла, выбранный из группы: иттрий, магний, цинк, кальций, барий, кадмий, стронций - 0,10-2,00.

15. Катализатор по п.13, отличающийся тем, что содержит сернокислотный ион в массовом соотношении SO₄²⁻:носитель, равном (0,14-0,25):1.

16. Катализатор по п.13, отличающийся тем, что имеет следующий состав, мас. %:

оксид алюминия - 15,00-25,00,

SO₄²⁻ - 12,30-15,00,

металл платиновой группы - 0,1-1,00,

оксид циркония - остальное.

17. Катализатор по п.13, отличающийся тем, что массовое соотношение оксидов алюминия и циркония составляет (0,27-0,4):1.

18. Катализатор по п.17, отличающийся тем, что имеет следующий состав, мас. %:

оксид алюминия - 21,25-28,00,

SO₄²⁻ - 12,30-20,00,

металл платиновой группы - 0,1-1,00,

оксид циркония - остальное.

19. Катализатор по п.13, отличающийся тем, что содержит ион вольфрамата, и катализатор имеет следующий состав, мас. %:

оксид алюминия - 10,00-15,00,

WO₃²⁻ - 13,00-30,00,

металл платиновой группы - 0,1-1,00,

оксид циркония - остальное.

20. Катализатор по п.13, отличающийся тем, что имеет размер частиц металла платиновой группы <45 Å.

21. Катализатор по п.13, отличающийся тем, что для нанесения металла платиновой группы используют ацетат и/или хлорид.

22. Катализатор по п.13, отличающийся тем, что катализатор имеет удельную поверхность 60-160 м²/г, общий объем пор 0,2-0,5 см³/г.

23. Катализатор по любому из пп.13-22, отличающийся тем, что катализатор имеет удельную поверхность 75-110 м²/г, объем пор диаметром в диапазоне 5-8 нм составляет выше 60% от полного объема

пор.

24. Способ каталитической изомеризации парафиновых углеводородов, отличающийся тем, что используют катализатор по любому из пп.13-23.

25. Способ изомеризации легких парафиновых углеводородов по п.24, отличающийся тем, что процесс проводят при температуре 100-250°C, давлении 1,0-6 МПа, мольном отношении водород:сырье (0,1-6):1.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2
