



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

208 272

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 27 04 79

(21) PV 2942-79

(51) Int. Cl. B 01 J 37/00

//C 07 C 29/14

(40) Zveřejněno 31 12 80

(45) Vydáno 01 11 81

(75)

Autor vynálezu GROSSER VOJTĚCH, MOST RUDOLICE

ANTKOWICZ ERICH, LITVÍNŮV

(54) Způsob přípravy mechanicky odolného katalyzátoru

Vynález se týká způsobu přípravy mechanicky odolného katalyzátoru z přírodních křemelin, který vykazuje vyšší životnost a zabezpečuje ustálený katalytický proces. Je určen zejména pro hydrogenaci aldehydů.

Způsob přípravy spočívá v tom, že křemelina se v surovém nebo rafinovaném stavu ovlhčí až na 50 % hmot., granuluje a vhodně vytříděná frakce se suší, tabletuje a tepelně zpracuje při teplotách až 1 180 °C; tabletovaný nosič se před nasycením roztoky aktivních kovů zahřeje na teplotu 50 až 100 °C.

Vynález se týká způsobu přípravy mechanicky odolného katalyzátoru z přírodních křemelin, který má příznivý vliv, například při procesu hydrogenace aldehydů, jednak na životnost katalyzátoru, jednak na zamezení tvorby jeho nežádoucích aktivních center.

Je známa řada katalyzátorů pro hydrogenaci oxo-aldehydů z nosičů typů rozeivkových a rafinovaných křemelin s vyšším obsahem kovů. Použití těchto katalyzátorů je sice efektivní, avšak vzhledem k tomu, že dosud není zcela vyřešena otázka tváření tohoto typu katalyzátoru, dochází vlivem nízké mechanické odolnosti a nedefinovaných tvarů v průběhu procesu k nežádoucí tvorbě aktivních center, které ovlivňují délku pracovního procesu. U některých dosud známých typů katalyzátorů dochází krátce po zahájení provozu technologického procesu, pro který jsou určeny, k rozpadu a tím k předčasnému ukončení pracovního cyklu.

Dosavadní způsob přípravy katalyzátoru spočívá v přípravě nosiče a impregnaci kombinovaným roztokem dusičnanu nikelnatého a chromitého. Nosič je připravován z mleté křemelinny aktivované kyselinou solnou, hnětením s přidavkem 5 - 10 % hm sušiny na váhu křemelinny. Po hnětení se za vlhka formuje na válečky o průměru 4 - 5 mm a délce 5 - 30 mm a po sušení žihá na teplotu 1 150 - 1 200 °C po dobu 4 hodin. Katalyzátor se připravuje sycením nosiče kombinovaným roztokem dusičnanu nikelnatého a chromitého dvojnásobným sycením a tepelným zpracováním při teplotách 350 - 450 °C. Nyní bylo zjištěno, že podstatného zlepšení mechanické odolnosti a následné životnosti katalyzátoru lze dosáhnout způsobem jeho přípravy podle tohoto vynálezu.

Způsob přípravy mechanicky odolného katalyzátoru na bázi přírodních křemelin nasycením roztoky solí kovů V., VI.b a VIII. skupiny periodického systému, sušením a kalcinací, zejména pro hydrogenaci oxo-aldehydů, spočívá podle vynálezu v tom, že přírodní křemelina v surovém nebo rafinovaném stavu se ovlhčí vodou na obsah vlhkosti 25 až 50 % hmot., granulje se, vytřídí se frakce pro tabletaci, obsahující nejvýše 15 % částic o rozměrech 1 až 2 mm a nejvýše 25 % částic menších než 1,1 mm, která se suší při teplotě 100 až 140 °C, načež se takto upravená křemelina tabletuje do tablet o průměru 3 až 10 mm a výšce 4 až 10 mm o mechanické pevnosti 0,5 až 2 MPa, tepelně zpracuje při teplotách 800 až 1 180 °C a tabletovaný nosič o mechanické pevnosti 15 až 25 MPa a nasákavosti nejméně 60 % hmot. se před nasycením vyhřeje na teplotu 50 až 100 °C. Křemelina se tvaruje za přidavku přísad umožňujících granulaci a tabletaci. Před nasycením se tabletovaný nosič s výhodou vyhřeje na teplotu 70 °C.

Katalyzátorová hmota se dá připravit několika způsoby, které se v podstatě liší vstupní surovinou. Bylo zjištěno, že lze katalyzátor připravit jak ze surových křemelin, tak z rafinovaných křemelin všech známých typů a v neposlední řadě ze směsí. Vhodný mechanicky odolný katalyzátor lze připravit podle vynálezu předúpravou uvedených křemelin. Předúprava spočívá ve vlhčení vodou na obsah vlhkosti 25 až 50 % hmot., dávkování přísad umožňujících granulaci, výhodně bramborového škrobu ve formě škrobového mazu, a mazadla pro tvarování za sucha tabletací. Takto připravená hmota je sušena a tvarována za sucha tabletací do tvaru tablet průměru 3 až 10 mm a vhodné pevnosti 0,5 až 2 MPa.

Konečnou fází přípravy katalyzátoru je tepelné zpracování ztvarevané hmoty při teplotě 800 až 1 180 °C, při které se dosáhne výhodné mechanické pevnosti 15 až 25 MPa. Následně je katalyzátor podroben impregnaci kombinovanými roztoky obsahující kovy V., VI.b a nebo VIII. skupiny periodického systému. Připravený katalyzátor dle vynálezu je výhodný v procesu hydrogenace oxo.aldehydů i z dalších hledisek v závislosti na textuře a to v podstatně lepším odvedení tepla, v odolnosti při pasivaci a redukci a v neposlední řadě i ve specifické spotřebě.

Příklad 1

500 g rafinované křemeliny bylo vlhčeno 500 ml vody a postupně dávkováno 500 ml škrobového mazu, granulováno po dobu 20 min. Do směsi bylo následně veazeno 150 g stearanu hlinitého a míčeno dalších 5 min. Získaná hmota byla tříděna tak, že po vysušení obsahovala částice velikostí:

mm	%
1	6,6
0,5 - 1	28,5
0,1 - 0,5	30,8
0,1	24,1

Po vysušení při teplotě 100 °C byla směs tvarována do definovaných rozměrů, tepelně zpracována při teplotě 1 150 °C, impregnována směsí roztokem dusičnanu nikelnatého a dusičnanu chromitého a kalcinována při teplotě 350 °C. Připravený katalyzátor měl charakteristické složení: NiO 14,1 % hmot., Cr_2O_3 1,8 % hmot., pevnost tlaková 21,6 MPa (viz tab. 1).

Příklad 2

5 000 g surové křemeliny bylo vlhčeno 2 000 ml a postupně dávkováno 500 ml škrobového mazu, granulováno po dobu 20 min. Do směsi bylo následně veazeno 150 g stearanu hlinitého a míčeno dalších 5 min. Směs byla tříděna stejně jako v příkladě 1. Připravená směs byla sušena při teplotě 100 °C, tvarována do definovaných rozměrů tabletací, tepelně zpracována při teplotě 1 040 °C, impregnována směsí roztokem dusičnanu nikelnatého a dusičnanu chromitého, vysušena, kalcinována při teplotě 350 °C. Připravený katalyzátor měl složení: NiO 10,5 % hmot., pevnost tlaková 22,1 MPa (viz tab. 1).

Příklad 3

5 000 g směsi dvou druhů křemelín v poměru 4 : 1 bylo vlhčeno 1 000 ml a postupně dávkováno 500 ml škrobového mazu, granulováno po dobu 20 min. Do směsi bylo následně veazeno 150 g stearanu hlinitého a míčeno dalších 5 min. Připravená směs byla tříděna stejně jako v příkl. 1 a pak sušena při teplotě 100 °C, tvarována do definovaných rozměrů, tepelně zpracována při teplotě 1 150 °C, impregnována směsí roztokem dusičnanu nikelnatého a dusičnanu chromitého, vysušena, kalcinována při teplotě 350 °C. Katalyzátor připravený

měl složení: NiO 12,8 % hmot., Cr₂O₃ 2,3 % hmot., tlaková pevnost 22,0 MPa (viz tab. 1).

Tabulka 1

Katalyzátor	Standart výtláčky	Standart tablety	Př. 1	Př. 2	Př. 3
nosič	křemelina rafinovaná		křemelina rafinovaná	křemelina nerafinov.	směs křemelin
Obsah kovů					
% NiO	14,0	37,0	14,1	10,5	12,8
% Cr ₂ O ₃	2,4	-	1,8	1,5	2,3
tlaková pevnost MPa	11,0	10,0	21,6	22,1	22,0
Životnost	1,0	0,5	1,5	2,0	2,0

Příklad 4

Připravené katalyzátory byly testovány na laboratorním zařízení o katalytickém objemu cca 200 ml za následujících podmínek: množství katalyzátoru 100 ml, zrno 1 - 2 mm, objemová rychlost 1 200 obj./obj. hod., plyn: čistý vodík, suroviny: n-butylalkohol, tlak 10,0 MPa plynu. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 2 ve srovnání se standardním katalyzátorem Cherox - 37 - 01.

Tabulka 2

Označení katalyzátoru	Teplota °C	Nástřik 1/1k/1	Plyn 1/1k/1	Konverze %	Selekt. %	Životnost
1	110	1,0	1 200	99,39	100	1,5
	130	1,0	1 200	99,57	100	
	150	1,0	1 200	99,67	100	
2	110	1,0	1 200	100	100	2,0
	130	1,0	1 200	99,8	100	
	150	1,0	1 200	100	100	
3	110	1,0	1 200	99,10	100	2,0
	130	1,0	1 200	98,40	100	
	150	1,0	1 200	99,29	100	

268 272

Cherox-37-01	110	1,0	1 200	99,4	100	
	130	1,0	1 200	99,5	100	0,75
	150	1,0	1 200	99,6	99,3	

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy mechanicky odolného katalyzátoru na bázi přírodních křemelin nasycením roztoky solí kovů V., VI.b a VIII. skupiny periodického systému, sušením a kalcinací, zejména pro hydrogenaci oxo-aldehydů, vyznačující se tím, že přírodní křemelina v surovém stavu nebo rafinovaném stavu se ovlhčí vodou na obsah vlhkosti 25 až 50 % hmot., granuluje se za přídavku přísad usnadňující granulaci a tabletaci, vytřídí se frakce pro tabletaci, obsahující nejvýše 15 % částic o rozměrech 1 až 2 mm a nejvýše 25 % částic menších než 0,1 mm, která se při teplotě 100 až 140 °C suší, načež se takto upravená křemelina tabletuje do tablet o průměru 3 až 10 mm a výšce 4 až 10 mm o mechanické pevnosti 0,5 až 2 MPa, tepelně zpracuje při teplotách 800 až 1 180 °C a tabletovaný nosič o mechanické pevnosti 15 až 25 MPa a nasákavosti nejméně 60 % hmot. se před nasycením nahřeje na teplotu 50 až 100 °C.
2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se před nasycením tabletovaný nosič vyhřeje na teplotu 70 °C.