



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

197588
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 10 G 35/085

(22) Přihlášeno 16 06 77
(21) (PV 3962-77)

(40) Zveřejněno 31 08 79

(45) Vydáno 28 02 83

(75)
Autor vynálezu

JIRÁTOVÁ KVĚTUŠE ing. CSc., TEPLICE,
ČIROVÁ ALENA ing., HAMR U LITVÍNOVA,
KULBL MILAN ing. a
SVAJGL OLDŘICH ing. CSc., LITVÍN OV

(54) Způsob výroby katalyzátoru pro reformování benzínu

Předmětem vynálezu je způsob výroby katalyzátoru pro reformování benzínu, který zabezpečuje rovnoměrné rozložení aktivních složek, zejména rheniové, v celém objemu katalyzátoru, a tím umožňuje zlepšení jeho katalytických vlastností, zejména zvýšení stability v procesu reformování benzínu.

V současné době se pro proces reformování benzínu v převážné většině používají bimetalické nebo polymetalické platinové katalyzátory. Z nich nejdůležitější jsou katalyzátory, které obsahují vedle platiny rhenium nanesené na aktivním kyslíčnicku hlinítem. Proti klasickým platinovým katalyzátorům mají platino-rheniové katalyzátory tu výhodu, že jsou při nižším obsahu platiny stejně aktivní jako platinové katalyzátory obsahující 0,3 až 0,35 % hmot. platiny. Vedle aktivity je velmi důležitou vlastností reformovacího katalyzátoru jeho stabilita, tj. rychlost poklesu aktivity s časem. Odborníkům v procesu reformování benzínu je známo, že pokles aktivity katalyzátoru je způsobem usazováním vysokomolekulárních sazovitých látek na povrchu katalyzátoru, na jeho katalyticky aktivních centrech a zvětšováním zrna platiny v průběhu pracovního procesu. Je známo, že platino-rheniové katalyzátory vykazují vyšší stabilitu v provozních podmínkách než klasické platinové katalyzátory. Tento účinek je připisován rheniové složce obsažené v katalyzátoru.

Nyní bylo zjištěno, že stabilitu platino-rheniových katalyzátorů lze dále zvýšit způsobem přípravy podle vynálezu, kterým se reguluje rovnoměrnost rozložení platinové a zejména rheniové složky v katalyzátoru a který spočívá v přidávku některých konkurenčně se sorbujících sloučenin na nosiči, např. kyseliny dusičné, kyseliny uhličitě, kyseliny mravenčí, kyseliny octové, kyseliny šťavelové, jednomocných nebo vícemocných aminů, ve srovnání se sloučeninami platiny a rhenia.

Nosičem platino-rheniových katalyzátorů je výhodně aktivní kyslíčník hliníty krystalové modifikace gama nebo eta, se zdánlivou hustotou 0,3 až 0,7 g/cm³, poloměrem pórů od 2 do 30 nm, objemem pórů od 0,1 do 1 cm³/g a měrným povrchem 100 až 300 m²/g a velikostí částic 1,0 až 2,5 nm. Kyslíčník hliníty může být připraven srážením roztoků kyselých solí hliníty, jako AlCl₃, Al(NO₃)₃, Al₂(SO₄)₃, zásaditě reagujícími látkami, jako jsou čpavek NH₄OH, hydroxid sodný, aluminát sodný, hydrolyzou kovového hliníku nebo hydrolyzou alkoholátů hliníty, např. alkoholátů vznikajících z olefinů při syntéze alifatických alkoholů za použití Ziegler-Nattových katalyzátorů. Vzniklý hydroxid hliníty po vysušení a ztvarování se tepelně zpracovává při teplotách 400 až 700 °C v oxidační nebo inertní atmosféře. Na takovýto nosič se běžně nanáší aktivní složky impregnací

ze směsného vodného roztoku sloučenin platiny a rhenia. Jako sloučenina platiny je výhradně používána kyselina chloroplaticitá, zdrojem rhenia je nejčastěji kyselina rhenistá nebo vodný roztok kysličníku rhenistého. Na katalyzátor se může nanést i určité množství halidů, nejčastěji chloridů, které ovlivňují kyselost katalyzátoru. Tento běžně užívaný postup přípravy platino-rheniových katalyzátorů neumožňuje regulaci rozložení aktivních složek v zrna katalyzátoru a jak bude ukázáno dále, ani neposkytuje rovnoměrné rozložení platiny a zejména rhenia v objemu katalytické částice. Přitom je známé, že stabilita platinových reformovacích katalyzátorů je tím vyšší, čím rovnoměrnější je distribuce aktivních složek zejména rhenia v katalyzátoru.

Rovnoměrné rozložení rhenia v katalyzátoru lze podle vynálezu zajistit přidavky takových látek do sytícího roztoku, které se konkurenčně sorbují na nosiči. Jsou jimi anorganické kyseliny, jako kyselina dusičná, kyselina uhličitá, organické kyseliny, jako kyselina mravenčí, octová, šťavelová, anorganické nebo organické zásady, jako čpavek, jednocenné či vícemocné aminy apod. Bylo zjištěno, že nejlepších výsledků z hlediska rovnoměrné distribuce rhenia v nosiči se dosáhne s přidavkem 1 až 5 % kyseliny octové na hmotu nosiče. Impregnovaný nosič se suší 2 až 15 hodin, výhodně 4 až 8 hodin při teplotách 100 až 200 °C. Je-li třeba, může se vysušený katalyzátor žíhat 2 až 14 hodin, výhodně 4 až 8 hodin při teplotách 300 až 800 °C, výhodně při 400 až 600 °C.

Výhodou reformovacího katalyzátoru připraveného podle vynálezu je, že se dosáhne rovnoměrného rozložení rheniové složky v katalyzátoru, které se projeví ve vyšší stabilitě katalyzátoru v procesu reformování benzinu. Katalyzátor připravený podle vynálezu umožňuje zpracovávat surovinu, přímý benzin, při vyšší objemové rychlosti než je běžné, takže rychlost zvyšování teploty potřebné k udržení konstantního oktanového čísla reformátu je nižší než u katalyzátoru připraveného běžným postupem.

Pro objasnění způsobu přípravy katalyzátoru podle vynálezu jsou uvedeny následující příklady.

Příklad 1

Vyžíhaný nosič, aktivní kysličník hlinitý, krystalové modifikace gama, byl sycen impreg-

načním roztokem, který obsahoval kyselinu chloroplaticitou, kyselinu rhenistou, chlorovodík a kyselinu octovou. Množství aktivních látek, které byly obsaženy v sytícím roztoku bylo vy počteno tak, aby ve výsledné katalytické směsi bylo obsaženo 0,35 % hmot. platiny, 0,35 % hmot. rhenia a 0,7 % Cl, počítáno v elementární formě. Impregnace byla provedena tak, že se částice za stálého míchání vložily do impregnačního roztoku, jehož množství bylo voleno takové, aby roztoku bylo přibližně dvojnásobný objem než objem nosiče. Impregnační roztok byl ponechán ve styku s částicemi nosiče po dobu 0,5 až 6 hodin při teplotě asi 22 °C. Výsledné impregnované částice byly sušeny při teplotě 120 °C po dobu 6 hodin. Katalyzátor tímto způsobem připravený je dále označován „A“.

Katalyzátor označený „B“ byl připraven stejným postupem jen s tím rozdílem, že místo kyseliny octové byla přidána kyselina dusičná. Při přípravě katalyzátoru „C“ byl do sytícího roztoku v průběhu sycení zaváděn plynný kysličník uhličitý. Katalyzátor „D“ byl připraven stejným postupem jako katalyzátor „A“ jen s tím rozdílem, že místo kyseliny rhenisté byl použit rhenistan amonný. Katalyzátor „D“ byl dále vyžíhán v oxidické atmosféře při 520 °C po dobu 4 hod. — katalyzátor byl označen „F“. Katalyzátor „E“ je srovnávací a byl připraven podle běžně užívaného postupu sycením nosiče roztokem kyseliny chloroplaticité, rhenisté a chlorovodíkové. Postup přípravy katalyzátoru byl stejný jako u katalyzátoru „A“. Množství aktivních složek, tj. platiny, rhenia a chlorovodíků bylo u všech katalyzátorů stejné, a to 0,35 % Pt, 0,35 % hmot. Re a 0,62 až 0,64 % hmot. Cl.

Příklad 2

Na elektronové mikrosondě firmy Jeol byl zjišťován lineární koncentrační profil rhenia v katalyzátorech A-E. Největší koncentrační rozdíl rhenia po průřezu částice katalyzátoru měl katalyzátor srovnávací E, připravený standardním postupem. Prakticky rovnoměrné rozložení rhenia po průřezu částice katalyzátoru měly katalyzátory A a D. Porovnání koncentračních rozdílů rhenia v katalyzátorech D a F ukazuje, že žíháním se rozložení rhenia nezmění. Jak je patrné z tabulky 1, přidavkem kyseliny dusičné nebo uhličitě se tak rovnoměrného rozložení rhenia nedosáhlo.

Tabulka 1

Rovnoměrnost rozložení rhenia po průřezu katalyzátoru

katalyzátor	A	B	C	D	E	F
sloučenina	CH ₃ COOH	HNO ₃	CO ₂	CH ₃ COOH	—	CH ₃ COOH
přidávaná do				—		—
sytícího roztoku				NH ₄ ReO ₄		NH ₄ ReO ₄
koncentrace Re % hm.						
na souřadnici						
r = 0	0,35	0,33	0,32	0,35	0,28	0,35
r = 0,5 R	0,35	0,35	0,34	0,35	0,32	0,35
r = R	0,35	0,39	0,44	0,35	0,51	0,35

Připravené katalyzátory byly testovány na izotermní cirkulační jednotce s objemem katalyzá-

toru 70 ml. Surovinou byl těžký primární benzin. Surovina a podmínky testu byly následující:

surovina

hustota d_{20}	0,740
dest. rozmezí	95—170 °C
parafiny	65 % obj.
naftény	25 % obj.
aromáty	10 % obj.

test

tlak	1,5 MPa
LHSV	3,0 hod^{-1}
$\text{H}_2 \cdot \text{CH}$ 5:1	molárně
1000:1	objemově

Měřítkem aktivity byla teplota, při níž se dosáhlo po najetí hustoty nestabilizovaného reformátu cca 0,795 a anilinového bodu -16°C , což odpovídá RON-0 98-100.

Měřítkem stability byl počet hodin, při němž se dosahovalo RON-0 98-100 do teploty 530°C .

Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2

katalyzátor	A	B	C	D	E
aktivita, °C	484	487	485	485	484
stabilita, hod.	296	251	245	290	230

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby katalyzátoru pro reformování benzínu, sestávajícího z kyslíčnicku hlinitého, platiny, rhenia a chloru, při němž se kalcinovaný nosič impregnuje směsným roztokem aktivních složek, tj. platiny, rhenia a chloru vyznačený tím, že impregnace se provádí za přítomnosti jedné nebo více anorganických nebo organických sloučenin, konkurenčně se sorbujících na nosiči, např. kyseliny dusičné, kyseliny uhličitě, kyseliny mravenčí, kyseliny octové, kyseliny šťavelové, jednomocných nebo vícemocných aminů, a impregnovaný katalyzátor se následně tepelně zpracovává sušením při teplotě 100 až 200°C po dobu 3 až 20 hod., popřípadě kalcinuje v oxidační at-

mosféře při teplotě 400 až 600°C po dobu 1 až 10 hod.

2. Způsob výroby podle bodu 1, vyznačený tím, že do sytícího roztoku na koimpregnaci nosiče se přidává např. kyselina octová v množství 0,5 až 5 % na hmotu nosiče.
3. Způsob výroby katalyzátoru podle bodu 1, vyznačený tím, že sloučeninou rhenia je kyselina rhenistá.
4. Způsob výroby katalyzátoru podle bodu 1, vyznačený tím, že sloučeninou rhenia je rhenistan amonný.
5. Způsob výroby podle bodu 1, vyznačený tím, že sloučeninou rhenia je kyslíčnick rhenistý.