

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlásené 08 10 82

(21) PV 7192-82

(51) Int. Cl.

B 01 J 29/12



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(40) Zverejnené 29 07 83

(45) Vydané 01 09 85

(75)
Autor vynálezu

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

(54)

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

Vynález sa týka katalyzátora na hydrogenáciu aromatických uhľovodíkov v kvapalných ropných frakciách obsahujúcich síru a spôsob jeho prípravy.

Cieľom vynálezu je príprava vysokoaktívneho katalyzátora, ktorého použitie umožňuje vyhnúť sa pri hydrogenácii vysokým tlakom a teplotám.

Podľa vynálezu sa katalyzátor pripravuje zo zeolitu typu faujasit, ktorý obsahuje menej ako 5 % hmotnostných Na_2O , na ktorý sa naniesie maximálne 10 % hmotnostných kyslíka, alebo zmesi kyslíč-níkov prvkov vzácnych zemín iónovou výmenou a ušľachtilý kov alebo zmes ušľachtilých kovov VIII. skupiny periodickej sústavy prvkov v množstve 0,1 až 5 % hmotnostných iónovou výmenou alebo impregnáciou. Katalyzátor sa mieša s pojivom v množstve 30 až 70 % hmotnostných, formuje a tepelne upravuje v oxidačnej atmosfére pri teplote 500°C a v redukčnej atmosfére v rozmedzí teplôt 400 až 450°C . Prítomnosť prvkov vzácnych zemín atabilizuje kryštalickú mriežku faujasitového nosiča v podmienkach tepelného spracovania v prúde vodíka za vyšších teplôt, kedy vznikajú pro hydrogenáciu aromatických aglomeráty aktívneho kovu najvhodnejších rozmerov.

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 faujasitu, kysličníka alebo zmesi kysličníkov prvkov vzácnych zemín, minimálne jedného ušľachtitého kovu VIII. skupiny periodickej sústavy prvkov a spájadla. Pripravuje sa postupnou výmenou sodíkových iónov za amónne, amónnych za ióny prvkov vzácnych zemín a za ióny ušľachtitého kovu, alebo impregnovaním nosiča aktívnymi kovmi, zahnetávaním spájadla, formovaním a kalcináciou v oxidačnej atmosfére pri teplote 500 °C.

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 sírníkových 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 čs. AO 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 katalyzátoroch typu Pt nanosená 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, ARCSAT - 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 alebo zmesou aktívnych kovov zo skupiny ušľachtilých kovov VIII. skupiny periodickej sústavy prvkov, ako sú paládium, platina, irídium, ruténium, ródium, osmium.

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 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 sírnym zlúčeninám prítomným v surovine. Prítomnosť prvkov vzácnych ze-

mín v štruktúre zeolitového nosiča stabilizuje jeho kryštalickú mriežku v podmienkach tepelného spracovania, obzvlášť v prúde vodíka pri teplotách nad 300 °C a umožňuje redukcii katalyzátora v oblasti teplôt 400 až 450 °C, kedy vznikajú pre hydrogenáciu aromatických uhľovodíkov aglomeráty aktívneho kovu najvhodnejšieho rozmeru. Vzhľadom na to, že prvky vzácnych zemín zaberajú v zeolite typu faujasit prednostne miesta S_I a S_{II} , prítomnosť 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 sírne suroviny pri nižších tlakoch a teplotách, 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 % hmotnostných zeolitu typu faujasit, 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 amorfneho, a/alebo kryštalického alumino-silikátu 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 po homogenizácii so spájadlom sa tvarovo upravuje tabletovaním, extrudáciou alebo granulovaním. Takto pripravený katalyzátor je po tepelnej úprave v oxidačnej a redukčnej atmosfére možné použiť na hydrogenáciu aromatických uhľovodíkov v kvapalných ropných frakciách pri nízkych prevádzkových tlakoch a teplotách.

Katalyzátor, spôsoby jeho 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 a s molovým pomerom $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 4,97 sa podrobil dvojnásobnej iónovej výmene s 0,5 N roztokom dusičnanu amónneho, po ktorej nasledovala iónová výmena s roztokom dusičnanu lantanitého. Po premytí demineralizovanou vodou sa na takto upravený zeolit naniesol aktívny kov paládium iónovou výmenou z roztoku tetraamokomplexu dusičnanu paládnateho. Po premytí demineralizovanou vodou sa PdLaNH_4Y zeolit vysušil pri teplote 80 °C. Vysušený zeolit sa po homogenizácii s 30 % hmotnostnými gama-aluminy 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 A nasledovného zloženia: 45,96 % hmotnostného SiO_2 , 42,51 % hmotnostného Al_2O_3 , 2,09 % hmotnostného Na_2O , 1,76 % hmotnostného La_2O_3 , 0,50 % hmotnostného CaO , 2,12 % hmotnostného Pd.

Príklad 2

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 molovým 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 iónovej výmene s roztokom dusičnanu lantanitého. Po premytí demineralizovanou vodou a vysušení pri 80 °C sa na zeolit nanášalo paládium impregnáciou s roztokom tetraamokomplexu dusičnanu paládnateho. Po opätovnom vysušení pri 80 °C sa PdLaNH_4Y zeolit homogenizoval s 50 % hmotnostnými amorfného aluminosilikátu a formoval tabletovaním a po

drvení na veľkosť zrna 0,45 až 0,75 mm sa kalcinoval v oxidačnej atmosfére pri teplote 500 °C po dobu 12 hodín. Opísaným postupom sa pripravil katalyzátor B nasledovného zloženia: 50,65 % hmotnostného SiO_2 , 39,15 % hmotnostného Al_2O_3 , 1,8 % hmotnostného Na_2O , 5,2 % hmotnostného La_2O_3 , 0,3 % hmotnostného CaO , 2,3 % hmotnostného Pd.

Príklad 3

Katalyzátory pripravené podľa príkladov 1 a 2 sa po redukcii pri teplote 450 °C použili na hydrogenáciu suroviny s destilačným rozmedzím 202 až 296 °C, obsahom síry $33 \cdot 10^{-4}$ % hmotnostných, obsahom arómatov 25,4 % objemových pri tlaku 4 MPa, hmotnostnom zatažení 1 h^{-1} a objemovom pomere plynnej a kvapalnej fázy 1000. Vlastnosti hydrogenátov sú uvedené v tabuľke.

Katalyzátor	Hydrogenačná teplota, °C	Výťažok podielu s dest. rozmedzím suroviny, % hm	Obsah arómatov v hydrogenáte % obj.
A	190	100	1,2
B	210	96	1,8

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

227 838

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, výslednej tvarovej úpravy a kalcinácie 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 po homogenizácii s 10 až 70 % hmotnostnými pojiva sa tvarovo upravoval tabletovaním, extrudáciou alebo granulovaním a kalcinoval v oxidačnej atmosfére pri teplote 500 °C po dobu 6 až 12 hodín.