



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

227 639

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 08 10 82
(21) PV 7193-82

(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.,
ŠPÁNIK VILIAM ing.,
ŠEBÍK RUDOLF ing. CSc.,
MAŤAS MICHAL ing. DrSc., HUDEC PAVOL 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 vysoko-aktívneho katalyzátora, ktorého použitie umožňuje vyhnúť sa vysokým prevádzkovým tlakom a teplotám pri hydrogenácii.

Podľa vynálezu sa katalyzátor pripravuje zo zeolitu typu faujasit, ktorý obsahuje menej ako 5 % hmotnostných Na_2O , na ktorý sa naniesie ušľachtilý kov alebo zmes ušľachtilých kovov VIII. skupiny peridickej 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 pri teplote maximálne 250°C .

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, minimálne jedného ušľachtilého kovu VIII. skupiny periodickej sústavy prvkov a spájadla. Pripravuje sa postupnou výmenou sodíkových iónov za amónne, amónnych a sodíkových za ióny ušľachtilého kovu, alebo impregnovaním nosiča aktívnymi kovmi, zahŕňovaním spájadla, formovaním a kalcináciou pri teplote 500 °C.

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

Hydrogenačnou rafináciou na kyslíčnickových a sírnikových katalyzátoroch pri stredných prevádzkových tlakoch a teplotách okolo 300 °C sa upravuje v strednej ropnej frakcii obsah síry, pričom obsah aromátov sa prakticky nemení. Podľa patentov USA č. 4 131 537, 4 186 080, 4 100 058, ZSSR č. 545 375, NDR 131 475 hydrogenácia aromátov v strednej ropnej frakcii na klasických kyslíčnickových katalyzátoroch typu aktívny kov zo 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 patentu ČSSR 178 224, hydrogenácia aromátov 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 nanesené 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 ušľachtilých kov na špeciálnom, bližšie nešpecifikovanom nosiči a používajú 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 aktívnym kovom alebo zmesou aktívnych kovov zo skupiny ušľachtilých kovov VIII. skupiny periodickej sústavy prvkov, ako je paládium, platina, irídium, ruténium, ródium, osmium.

Vysoká aktivita katalyzátora s ušľachtilým kovom alebo zmesou ušľachtilých kovov VIII. skupiny periodickej sústavy prvkov nanesených na zeolite typu faujasit 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. Stredne sírne suroviny je možné hydrogenovať 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 % hmotnostných zeolitu typu faujasit, ktorý obsahuje menej ako 5 % hmotnostných kysličníka sodného, s výhodou maximálne 2,5 % hmotnostného, 0,1 až 5 % hmotnostných, s výhodou 0,5 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, nanášaním kontaktnej zložky, ktorou je aspoň jeden z kovov VIII. skupiny periodickej sústavy prvkov iónovou výmenou alebo impregnáciou, homogenizáciou s pojívom a tvarovou úpravou: extrudáciou, granulovaním alebo tabletovaním. Takto pripravený katalyzátor je možné použiť po tepelnej úprave v oxidačnej a redukčnej atmosfére 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 s molovým pomerom $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 4,97 sa podrobil niekoľkonásobnej iónovej výmene s 0,5 N roztokom dusičnanu amónneho. Po premytí demineralizovanou vodou sa na zeolit s obsahom 0,81 % hmotnostného Na_2O naniesol aktívny kov Pd iónovou výmenou z roztoku tetraamokomplexu chloridu paládna-tého. Po úplnom odstránení chloridových iónov z povrchu zeolitu premývaním s demineralizovanou vodou sa takto upravený zeolit vysušil pri 80 °C. Vysušený PdNH_4Y zeolit sa po dôkladnej homogenizácii s 30 % hmotnostnými gama-alumíny formoval na extrudáty o priemere 2 mm, ktoré sa po vysušení drvili na veľkosť zrna 0,45 až 0,75 mm a kalcinovali v oxidačnej atmosfére pri teplote 500 °C po dobu 6 hodín. Opísaným postupom sa

pripravil katalyzátor A nasledovného zloženia: 55,27 % hmotnostného SiO_2 , 41,56 % hmotnostného Al_2O_3 , 0,61 % hmotnostného Na_2O , 0,39 % hmotnostného CaO , 2,15 % 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 molárnym pomerom $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 4,97 sa podrobil niekoľkonásobnej výmene s 0,5 N roztokom dusičnanu amónneho. Po premytí demineralizovanou vodou sa na zeolit s obsahom 0,81 % hmotnostného Na_2O naniesol aktívny kov Pd impregnáciou roztoku tetraamokomplexu dusičnanu paládnateho. Po vysušení pri teplote 80 °C sa zeolit PdNH_4Y homogenizoval s 50 % hmotnostnými amorfného aluminosilikátu, 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 9 hodín. Uvedeným postupom sa získal katalyzátor E tohto zloženia: 58,56 % hmotnostného SiO_2 , 39,62 % hmotnostného Al_2O_3 , 0,73 % hmotnostného Na_2O , 0,94 % hmotnostného CaO , 0,72 % hmotnostného Pd.

Príklad 3

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 niekoľkonásobnej výmene s 0,5 N roztokom dusičnanu amónneho. Po premytí demineralizovanou vodou sa na zeolit naniesol aktívny kov Pd iónovou výmenou z roztoku tetraamokomplexu chloridu paládnateho. Po premytí demineralizovanou vodou až do úplného odstránenia chloridových iónov sa PdNH_4Y zeolit vysušil pri 80 °C, homogenizoval s 50 % hmotnostnými gama-aluminy, formo-

vel na extrudáty o priemere 2 mm, ktoré sa po vysušení drvi-
li na veľkosť zrna 0,45 až 0,75 mm a kalcinovali v oxidačnej
atmosfére pri teplote 500 °C po dobu 6 hodín. Týmto postupom
sa získal katalyzátor C, ktorý mal toto zloženie: 48,27 %
hmotnostného SiO_2 , 49,40 % hmotnostného Al_2O_3 , 0,73 % hmot-
nostného Na_2O , 0,34 % hmotnostného CaO a 1,25 % hmotnostné-
ho Pd.

Príklad 4

Katalyzátory pripravené podľa príkladov 1, 2 a 3 sa po
redukcii v prúde vodíka pri teplote 250 °C použili na hydro-
genáciu suroviny s destilačným rozmedzím 168 až 254 °C, obsa-
hom síry $280 \cdot 10^{-4}$ % hmotnostných, obsahom arómatov 19,7 %
objemových, pri tlaku 4 MPa, hmotnostnom zaťažení 1 h^{-1} a ob-
jemovom pomere plynnej a kvapalnej fázy 1000. Vlastnosti hy-
drogenátov sú uvedené v tabuľke.

Kataly- zátor	Hydrogenačná teplota, °C	Výťažok podielu s destil.rozme- dzím suroviny % hm	Obsah arómatov v hydrogenáte % obj.
A	190	93	1,2
B	230	92	4,5
C	210	97	5,6

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

227 639

1. Katalyzátor na hydrogenáciu aromatických uhľovodíkov v kvapalných ropných frakciách vyznačený tým, že sa skladá z 30 až 90 % hmotnostných, s výhodou 70 % hmotnostných kryštálického aluminosilikátu typu faujasit, ktorý obsahuje menej ako 5 % hmotnostných kysličníka sodného, s výhodou maximálne 2,5 % hmotnostného, 0,1 až 5 % hmotnostných, s výhodou 0,5 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 amorfneho, a/alebo kryštálického 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 na takto upravený zeolit nanáša kontaktná zložka iónovou výmenou alebo impregnáciou, ktorou je aspoň jeden z kovov VIII. skupiny periodickej sústavy prvkov a to tak, aby jeho obsah v zeolite bol 0,1 až 5 % hmotnostných, homogenizuje sa s 10 až 70 % hmotnostnými spájadla a po tvarovej úprave tabletovaním, extrudáciou alebo granulovaním sa kalcínuje v oxidačnej atmosfére pri teplote 500 °C po dobu 6 až 12 hodín.